



SIMULACIÓN MECANO-CUÁNTICA EN MATERIALES COMPLEJOS Y NANOESTRUCTURAS

GUILLERMO ROMÁN PÉREZ

SIMULACIÓN MECANO-CUÁNTICA EN MATERIALES COMPLEJOS Y NANOESTRUCTURAS

Memoria presentada por

GUILLERMO ROMÁN PÉREZ

para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por la
Universidad Autónoma de Madrid



**FACULTAD DE
CIENCIAS**
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Dirigida por

PROF. JOSÉ M. SOLER TORROJA

Departamento de Física de la Materia Condensada
Madrid, Mayo de 2011

MIEMBROS DEL TRIBUNAL

Miembros titulares:

- **Prof. Félix Yndurain**

Catedrático de Física de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid.

- **Prof. Luis Carlos Balbás**

Catedrático de Física Teórica, Atómica y Óptica de la Universidad de Valladolid.

- **Prof. Carlos Vega**

Catedrático de Química Física de la Universidad Complutense de Madrid.

- **Dr. Eduardo R. Hernández**

Investigador Científico del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid del Centro Nacional de Investigaciones Científicas.

- **Dr. Félix Zamora**

Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid.

Miembros suplentes:

- **Dr. Rafael Ramírez**

Investigador Científico del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid del Centro Nacional de Investigaciones Científicas.

- **Dr. Oscar Rodríguez de la Fuente**

Profesor Titular de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid.

A mis padres, Vicenta y Jose Antonio, porque a ellos pertenecen todas y cada una de las palabras que aquí he escrito. Por vuestro apoyo, por vuestra dedicación, por vuestro amor. Os quiero.

Guillermo

AGRADECIMIENTOS

A la primera persona que quiero expresar mi agradecimiento es a mi director de Tesis José M. Soler, por la oportunidad que un día, ya lejano, me ofreció. De él he recibido el apoyo, la ayuda, la formación científica necesarias, así como la autonomía y confianza para enfrentarme a los retos que la actividad científica demanda, mejorando mis capacidades y determinaciones. No concibo continuar esta relación con otra persona que no sea Félix Yndurain. Mi estancia en este departamento ha quedado definitivamente influenciada por la oportunidad de trabajar día a día con él. Le agradezco el ingente apoyo prestado, tanto científico como humano, y la confianza que en todo momento ha mostrado en mis capacidades. Me gustaría expresar mi profundo agradecimiento a Emilio Artacho, por la excelente acogida personal y profesional que me ofreció durante mi estancia científica en la University of Cambridge.

Incluyo un agradecimiento especial a todas aquellas personas con las que he colaborado científicamente durante la realización de esta Tesis. No encontrando mejor sistema, las enumeraré por orden cronológico: Simone Alexandre, Juan José Sanz, Félix Zamora, Julio Gómez-Herrero, José María Gómez-Rodríguez, Vicente López, Antonio Martínez, Luis Bañares, José Ángel Martín-Gago, Eva Mateo-Martí, Andrés Arregui, Lingzhu Kong, David C. Langreth, Félix Yndurain, Mohammed Moaied, Andrew M. Walker, Bartolomeo Civalieri, Ben Slater, Caroline Mellot-Draznieks, Furio Corà, Claudio M. Zicovich-Wilson, Julian D. Gale, Jue Wang, Marivi Fernandez-Serra, Emilio Artacho, Qi Li, Brian Kolb y Timo Thonhauser.

No quisiera olvidar a ningún miembro del Departamento de Física de la Materia Condensada, profesores, estudiantes, personal laboral y de servicios, mencionando en particular a Elsa Fuentes, por su infinita paciencia.

A mis compañeros de despacho Eduardo Anglada y Oscar Paz, por sus consejos, su paciencia, su amistad y por toda la ayuda desinteresada. También agradezco su apoyo y compañía a mis actuales compañeros Michelle Fritz y Mohammed Moaied.

Casi consideraría obsceno, pónganlo en mi debe si me equivoco, no incluir un agradecimiento a aquellas personas, que de forma intangible contribuyeron a finalizar la empresa agradecida. Huelga decir, que algunos ya nombrados, debieran también estar aquí.

A los amigos fugaces, que pasaron como estrellas, que poco ayudaron, más bien nada.

A las flores de un día, de un otoño o de alguna época pasada, mil sinceras gracias.

A los que quedan del Tobo, por participar desde la infancia.

A Cesar y Fidel, por levantarme como hermanos cuando mis piernas ya no daban.

A los que quedan del Kostka, por aguantar más de quince años como si nada.

A Inés, por un sueño, un balcón, cien emails y una canción inacabada.

A todo el Unión, Felipe, Ivan, miembros fundadores, de derecho y a toda la gente anexada, por acompañarme en una andadura tan larga.

A Ángel, Jose, Oscar y Santi, por ser, estar o parecer, y por alguna que otra cosa aislada.

A la gente de Cambridge, por una experiencia ganada.

A Andrés, Tomás, David y otras raras aves de eso que llaman bajas.

A Juanjo y los expatriados, por aguantar en las malas rachas.

Y por último, pero más importante, a mi hermana; toda la vida a mi lado, desde aquel primer recuerdo a gatas, otra vida gastaremos, siempre cerca Elena, mi hermana.

Muchas gracias.

Guillermo.

PREFACIO

La física de la materia condensada tiene como objetivo fundamental conocer, explicar y predecir propiedades macroscópicas de la materia, desde el estudio del comportamiento de los constituyentes a nivel microscópico o atómico. El acercamiento a cada problema particular puede realizarse desde dos planteamientos ortogonales pero complementarios: experimento y teoría. En la actualidad nos enfrentamos al reto de entender y dominar la escala nanoscópica, donde la mecánica cuántica rige el comportamiento de la materia. El desarrollo teórico de la mecánica cuántica a lo largo del siglo XX y el esfuerzo metodológico para la integración de estos avances teóricos en un marco computacional durante los últimos años del pasado siglo, están dando sus frutos en la actualidad y todo parece indicar que en el futuro la simulación mecano-cuántica continuará creciendo tanto en sus capacidades computacionales, de la mano de los continuos avances en el desarrollo de hardware, como en la implementación de nuevos desarrollos teóricos.

Las técnicas de simulación ab initio consisten en construir modelos y métodos de cálculo lo más exactos posibles partiendo de primeros principios; es decir, utilizando como punto de partida los postulados, teoremas y aproximaciones, definidos en la teoría, sin utilizar características particulares del sistema, conocidas a través de un experimento (parámetros experimentales). En un hipotético supuesto de poder realizar la simulación mediante una de estas técnicas de un experimento, cualquiera que éste fuere, incluyendo todos y cada unos de los componentes que en el montaje aparecen, se obtendría una ventaja y una desventaja respecto al experimento real. A favor jugaría que los fenómenos y propiedades físicas no estarían influenciadas por contaminaciones externas y/o factores no controlados, que en un experimento real, aunque siempre se intenta

minimizar, no puede evitarse. Sin embargo, nos enfrentaríamos al handicap de no poder observar un fenómeno físico que no fuera consecuencia directa del marco teórico utilizado en el método. Es ésta la razón por la que simulación, entendida como la extensión computacional de la teoría, y experimento no solo son complementarias, sino que necesitan una retro alimentación continua.

Los trabajos recopilados en esta memoria representan parte del trabajo desarrollado en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid, bajo la tutela de José M. Soler, para la realización de la Tesis Doctoral. Al igual que aquellos trabajos que por diferentes motivos han quedado fuera de la memoria, los presentes tienen un carácter exclusivamente metodológico y teórico, y se engloban dentro de lo que podría denominarse bajo el título genérico de simulaciones mecano-cuánticas desde primeros principios en física de la materia condensada. Sin embargo, me gustaría recalcar antes de su presentación, que no por ello han sido realizados alejados del trabajo experimental, siendo éste un punto de referencia, en unas ocasiones, y de confirmación en otros; habiendo suscitado colaboraciones con grupos experimentales.

El manuscrito esta dividido en tres parte diferenciadas tituladas de forma libre como *Sentando las Bases*, *Jugando con Átomos* y *Síntesis y Conclusiones*

La primera parte consta de tres capítulos. El primero, bajo el título de *Introducción*, se dedica a un breve repaso histórico, enumerando los hitos más importantes en el desarrollo de la Teoría del Funcional de la Densidad, y a una somera introducción del método SIESTA, explicando algunas de sus características y algunos parámetros de precisión que se usan en las simulaciones realizadas. El objetivo de este capítulo es esencialmente contextualizar las simulaciones e introducir la bibliografía relacionada. En el segundo capítulo se realiza una breve introducción las Fuerzas de van der Waals y su inclusión en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad. El tercer capítulo, y último de la primera parte, se dedica a la explicación detallada de la parte metodológica desarrolla en esta Tesis. Esta consiste en la implementación eficiente de un funcional de la densidad que incluye interacciones de van der Waals y constituye un avance en cuanto al tamaño de los sistema que pueden simularse con esta técnica.

La segunda parte de la Tesis queda reservada a las simulaciones realizadas, con los métodos anteriormente conocidos y los de nuevo desarrollo, presentados en la primera parte. En cada uno de los capítulos, tras una pertinente motivación

que contextualiza la investigación a realizar, se presenta el estado del arte de cada sistema. A continuación se explica la metodología específica y los detalles técnicos considerados imprescindibles, para pasar a la presentación de resultados, el análisis de los mismos y terminar con las conclusiones obtenidas. Por este orden, se presentan en los capítulos cuatro, cinco y seis: nuevas nano-estructuras de nitruro de carbono; un estudio nanotubos de carbono usando la metodología desarrolla para un funcional *DFT* con interacción no local ab initio; estudios de estabilidad, adsorción y difusión en clatratos de hidrato.

La tercera parte queda reservada a la síntesis de los trabajos abordados y las conclusiones más relevantes.

Este proyecto ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través de una beca de formación de personal investigador FPI.

CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	I
PREFACIO	III
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABLAS	XVII

I SENTANDO LAS BASES

1 INTRODUCCIÓN 3

1.1 Breve Introducción Bibliográfica a la Teoría del Funcional de la Densidad	3
1.2 El Método SIESTA	7
Bibliografía	11

2 ACERCAMIENTO TEÓRICO A LA FUERZA DE VAN DER WAALS 15

2.1 Interacción de Van der Waals	15
<i>División en Contribuciones.</i>	16
<i>Origen Cuántico.</i>	18
<i>El Retardo.</i>	19
2.2 Fuerzas de van der Waals en el Formalismo del Funcional de la Densidad	20
<i>Aproximaciones Locales.</i>	21
<i>Tratamiento Ad Hoc.</i>	22
<i>Metodología Ab Initio</i>	24

2.3 Resultados del Funcional vdW-DF	26
Bibliografía	29

3 UNA EVOLUCION: IMPLEMENTACION EFICIENTE DE LA FUERZA DE VAN DER WAALS EN DFT 35

3.1 Motivación	35
3.2 Tratamiento Eficiente para un Funcional de la Densidad van der Waals	36
Factorización	37
Divergencia del núcleo	40
Evaluación de las fuerzas atómicas	41
Algorítmia	43
3.3 Validación en Sistemas de Dímeros Moleculares	44
3.4 Conclusiones	49
Bibliografía	51

II JUGANDO CON ATÓMOS

4 UNA PREDICCIÓN: NUEVAS NANO-ESTRUCTURAS DE NITRURO DE CARBONO 55

4.1 Consideraciones Previas	55
Formas Alotrópicas del Carbono	56
4.2 Nitruros de Carbono	59
Polimorfismos en Volumen de C_3N_4	60
Estructuras Laminares de C_3N_4	61
Nano-Estructuras C_3N_4	64
4.3 Nuevas Nano-Estructuras C_3N_4 Predichas Mediante DFT	66
Fase Gráfica $g-C_3N_4$	67
Dimensinalidad 0: Agregados atómicos Huecos	70
Dimensinalidad 1: nanotubos	96
4.4 Adsorción en superficies metálicas	100
4.5 Conclusiones	108
Bibliografía	110

5 UN SISTEMA MODELO PARA LA INTERACCIÓN DE VAN DER WAALS: NANOTUBOS DE CARBONO 115

5.1 Introducción	115
5.2 Estructura y clases de nanotubos	116

5.3 Estudio de la interacción en nanotubos de carbono de pared doble	120
<i>Detalles técnicos</i>	120
<i>Nanotubos de pared única</i>	123
<i>Nanotubos de pared doble</i>	125
<i>Movimiento relativo en nanotubos de doble pared</i>	130
5.4 Conclusiones	134
Bibliografía	136

6 CLATRATOS DE AGUA: SIMULACIÓN AB INITIO DE UN SISTEMA CON TRES INTERACCIONES 139

6.1 Hidratos de Metano	140
<i>Localización y Abundancia</i>	141
<i>Interés Multidisciplinar</i>	142
<i>Tipos de Estructuras</i>	146
6.2 Simulaciones Ab Initio de Clatratos de Agua	150
<i>Motivación</i>	150
<i>Detalles Técnicos</i>	152
<i>Estructuras I y H, Estabilidad y Energía</i>	155
<i>Adsorción de Moléculas Pequeñas</i>	158
<i>Otros Hidrocarburos huésped</i>	163
<i>Barreras de Difusión en estructura H</i>	165
6.3 Conclusiones	169
Bibliografía	172

7 SÍNTESIS Y CONCLUSIONES 177

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	<i>Energía de interacción frente a la distancia de separación para dímeros de argon y kriptón, líneas discontinuas y continuas, respectivamente. Los cálculos están realizados en las aproximaciones GGA y textitvdw-DF usado como un post-GGA [54].</i>	28
3.1	<i>Factorización lineal de una función $f(x) \simeq \sum_i f_i p_i(x)$.</i>	38
3.2	<i>Energía de interacción de un dímero de argon en función de la distancia de separación entre átomos. Las líneas muestran los resultados obtenidos por los autores del funcional [1], en continuo la GGA y en discontinuo vdW-DF. Los símbolos representan los resultados con la implementación explicada en este capítulo, cuadrados para GGA y círculos vdW-DF. Se muestra el valor de equilibrio experimental con un círculo negro [16].</i>	45
3.3	<i>Energía de interacción en un dímero de benceno, C_6H_6. En símbolos se muestran resultados de diferentes autores, tanto para las parametrizaciones PBE y revPBE de la GGA, como para vdW-DF. V.C. corresponde a V. R. Cooper [15], E.M. corresponde a E. Murray [9] y A.P. corresponde a A. Puzder [4]. Las líneas solidas corresponden a los cálculos realizados con la implementación explicada en este capítulo.</i>	47
4.1	<i>Alguna de las formas alotrópicas del carbono: a) celda unidad del diamante; b) las dos posibles orientaciones del grafito; c) fullereno C_{60}; d) SWNT de carbono butaca (5,5)@(10,10).</i>	59

4.2	Alguna de las estructuras laminares que se han propuesto en la literatura para la estequiometría C_3N_4 : a) y b), las conocidas como fases gráficas- C_3N_4 y gráfica-ortorómbica- C_3N_4 respectivamente. c) Estructuras basadas en Polydi(s-triazina)tri(carbonodiimido). d), e) y f) Diferentes fases- C_3N_4 basadas en hepatizina. Con "X"representamos grupos cabonodiimidos que conectan los anillos s-triazina, en c), y tri-s-triazina, en f). Estos grupos son $-N=C=N-$ ó $N\equiv C-N=$	63
4.3	Estructura calculada de $g-C_3N_4$	68
4.4	Parámetro de red para $g-C_3N_4$. Los círculos negros corresponden a un sistema en el que las posiciones atómicas son constreñidas a un plano XY. Los triángulos azules se obtienen con el sistema sin constricciones. Los cuadrados rojos muestran la histéresis geométrica que presenta el sistema, cuando se relaja de mayor-menor parámetro de red y viceversa.	69
4.5	Energía de formación de los agregados relajados en función del número de átomos. Los triángulos y los cuadrados corresponden a estructuras con perfecta estequiometría C_3N_4 y sin ella, respectivamente. Los símbolos vacíos representan estructuras semi-abiertas. El círculo representa a una estructura sugerida en [43], basada en la estructura $\beta-C_3N_4$. La línea discontinua corresponde a la energía de formación de una lámina aislada de $g-C_3N_4$	78
4.6	Agregado $C_{12}N_{16}$. Su grupo de simetría es T_d , sin desviación. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.	79
4.7	Agregado $C_{15}N_{21}$. Se necesita aumentar la tolerancia hasta $0,3\text{\AA}$ para asignar simetría $C3v$. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.	80
4.8	Agregado $C_{18}N_{25}$. Grupo de simetría $C3v$, con desviación máxima de $0,04\text{\AA}$. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. ..	81
4.9	Agregado $C_{18}N_{26}$. Grupo de simetría $S6$, con desviación máxima de $0,01\text{\AA}$. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.	83
4.10	Agregado $C_{18}N_{26}$ -Cs. Grupo de simetría Cs , con desviación máxima de $0,01\text{\AA}$. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. ..	83
4.11	Agregado $C_{21}N_{28}$. Se necesita aumentar la tolerancia hasta $0,3\text{\AA}$ para asignar simetría $C3v$. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.	85

- 4.12 Agregado $C_{24}N_{32}$. Grupo de simetría S_4 , con desviación máxima menor que 10^{-3} Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. 86
- 4.13 Agregado $C_{27}N_{36}$. Grupo de simetría C_{3h} , con desviación máxima de 0,03 Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. .. 87
- 4.14 Agregado $C_{30}N_{40}$. La única simetría que presenta es la identidad, C_1 . En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. 88
- 4.15 Agregado $C_{30}N_{40}$ - C_3 . Grupo de simetría C_3 , con desviación de 0,01 Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. 89
- 4.16 Agregado $C_{30}N_{40}$ -Cs. Grupo de simetría Cs, con desviación máxima menor que 10^{-3} Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. 89
- 4.17 Agregado $C_{30}N_{40}$ - C_{2v} -1. Grupo de simetría C_{2v} , con desviación máxima menor que 10^{-3} Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. 90
- 4.18 Agregado $C_{30}N_{40}$ - C_{2v} -2. Grupo de simetría C_{2v} , con desviación máxima menor que 10^{-3} Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. 91
- 4.19 Agregado $C_{33}N_{44}$. La única simetría que presenta es la identidad, C_1 . En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. 92
- 4.20 Agregado $C_{33}N_{44}$ -Cs. Grupo de simetría Cs, con desviación máxima de 0,08 Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. .. 93
- 4.21 Agregado $C_{36}N_{44}$ -Cs. Grupo de simetría Th sin desviación . En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. 94
- 4.22 Agregado $C_{36}N_{48}$. Grupo de simetría Th, con desviación máxima de 0,08 Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. 94
- 4.23 Agregado $C_{54}N_{72}$. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. 95
- 4.24 Agregado $C_{27}N_{36}$ -Cs relajado tras ser sometido a dinámica molecular. En esta configuración 3 enlaces s-triazina nitrógeno triplemente coordinado se han roto, otorgando al agregado una estructura de estrella de 3 puntas. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente. 98

4.25	Nanotubos de nitruro de carbono. a) butaca(4,4), su parámetro de red es de 4,41 Å y su diámetro de 4,86 Å. b) zigzag(3,0), su parámetro de red es de 7,70 Å y su diámetro de 5,57 Å.	99
4.26	A la izquierda, energía de formación de los nanotubos zigzag, por unidad de C_3N_4 , en función de unidades incluidas en la circunferencia. Se muestra la convergencia con el muestreo en el espacio recíproco. A la derecha, energía de formación por átomo en función del diámetro. Se observa un tamaño óptimo en torno 11 Å.	100
4.27	El agregado $C_{18}N_{26}$ relajado sobre la superficie Au(111). Se muestran las distancias entre nitrógenos de las s-triazinas inferiores y los átomos de Au.	103
4.28	Coordenadas del fullereno C_{60} sobre la superficie Au(111) en una configuración tal que un pentágono del C_{60} se coloca sobre el sitio de adsorción hcp. En la figura se han dibujado las celdas unidad correspondientes a la primera capa de la superficie para una mejor visualización.	104
4.29	PDOS del sistema adsorbido agregado/superficie proyectada sobre los orbitales moleculares del $C_{18}N_{26}$. Los segmentos gruesos negros representan la energía de los orbitales moleculares en el agregado aislado. Se usa un ensanchamiento artificial de 0.05 eV en la proyección para una mejor visualización. El cero de energías corresponde al nivel de Fermi del sistema completo.	107
5.1	Evolución temporal del número de publicaciones que recogen las palabras "carbon nanotubes" en el título, en azul, y del número de patentes que incluyen esas palabras, en rojo. Los datos de las publicaciones están obtenidos de la base de datos ISI Web of Knowledge y los de las patentes de USPTO.	117
5.2	a) Representación de una lámina de grafeno sobre la que se define el vector quiral $\vec{v} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$; b) nanotubo butaca(5,5); c) nanotubo zigzag(8,0); c) nanotubo quiral(6,3). Los átomos de carbono de la celda unidad de cada nanotubo están coloreados de rojo, azul y verde, respectivamente.	119
5.3	Energía por átomo frente a diámetro para SWNTs, obtenida con el funcional vdW-DF. En círculos negros nanotubos butaca desde (5,5) hasta (17,17), en cuadrados azules nanotubos zigzag desde (8,0) hasta (21,0) y en rombos rosas nanotubos quiral (8,2) y (16,4). La línea negra es una interpolación por splines cúbicos de los valores de los nanotubos butaca. La línea roja muestra la energía por átomo en la lámina de grafeno.	125

- 5.4 *Energía de formación por átomo en función de la distancia inter-tubular para la serie butaca(5,5)@(n,n), en los tres tratamientos del canje-correlación.*
127
- 5.5 *Energía de interacción y formación por átomo de carbono entre diferentes DWNTs, como función de la separación inter-tubular, usando LDA (cuadrados), GGA (círculos) y vdW-DF (triángulos). Las energías de interacción, marcada con símbolos sin rellenar, corresponden a la que aparece entre dos tubos relajados individualmente y acercados rigidamente. La energía de formación, símbolos coloreados, incluye la relajación de la geometría inducida por la interacción. La geometría de los tubos son los butaca (5,5)@(m,m) ($\square, \bigcirc, \triangle$) y (n,n)@(m,m) con $n>5$ (∇), los zigzag (n,0)@(m,0) (\triangleright) y el quiral (8,2)@(16,8) (\triangleleft). Se han incluido las curvas de interacción para la lámina de grafeno en cada una de las aproximaciones.*
128
- 5.6 *Panel superior: densidad electrónica media, en Bohr^{-3} , como función de la distancia al eje de los DWNTs. Panel inferior: densidad de energía de interacción no local media, $\text{Hartree}/\text{Bohr}^3$, como función de la distancia al eje de los DWNTs. Las líneas punteadas marcan la posición atómica de los tubos interior y exterior, y se muestra esa distancia en Å.* 129
- 5.7 *Panel superior: densidad electrónica media, en Bohr^{-3} , de planos XY a lo largo del eje del nanotubo (5,5)@(10,10). Panel inferior: densidad de energía de interacción no local media, $\text{Hartree}/\text{Bohr}^3$. Los planos corresponden a la posición atómica de los primeros átomos en la celda unidad, a una posición intermedia que refleja el enlace y a la posición atómica de los segundos átomos en la celda unidad.* 131
- 5.8 *Mapas de energía de interacción entre tubos butaca (5,5)@(10,10), izquierda, y zigzag (9,0)@(18,0), derecha, en función de los grados de libertad del sistema, rotación y desplazamiento relativos, ejes x e y respectivamente. Los valores de la energía representan la energía de interacción total en la super-red que engloba ambos tubos.* 132
- 6.1 *Localización de las reservas mundiales de depósitos de clatratos de hidrato conocidas en 2009. Con un punto rojo los depósitos inferidos, en amarillo depósitos localizados.* 142
- 6.2 *Diferentes cavidades y estructuras que se pueden encontrar para los clatratos de agua. Los números se refieren al número de cavidades que se encuentran en la celda unidad del las estructuras I, II y H.* 147

6.3 a) Geometría de una molécula de H_2O y sus cuatro vecinas tomada de la estructura H. Se observa que los 6 ángulos que forman los oxígenos se agrupan en 3 valores, 90° , 108° y 120° , que corresponden a ángulos internos nominales de un cuadrado, un pentágono y un hexágono, respectivamente. b) Conjunto de moléculas de la estructura H que forman tres caras de la cavidad $4^3 5^6 6^3$. Se puede observar la correlación entre los ángulos intra/inter moleculares. En rosa se marca los enlaces puentes de hidrógeno.	150
6.4 Posiciones de equilibrio de las moléculas H_2 , CH_4 y CO_2 atrapadas en la cavidad $5^{12} 6^8$ de la estructura H, obtenidas usando un funcional de la densidad que incluye interacciones van der Waals. Las posiciones indicadas fueron obtenidas en relajaciones para moléculas individuales. Se indica la distancia a la cara pentagonal y hexagonal más cercanas para cada molécula. Los átomos de oxígeno de la cavidad están representados por pequeños círculos y los hidrógenos han sido obviados en la representación. Las líneas discontinuas sirven de guía para el ojo.	162
6.5 Posiciones de equilibrio de una y cinco moléculas de CH_4 atrapadas en la cavidad $5^{12} 6^8$ de la estructura H. Se observa una clara deformación de la estructura. Las líneas discontinuas sirven de guía para el ojo.	164
6.6 Posiciones de equilibrio de el mayor hidrocarburo que puede albergar cada una de las cavidades de las estructuras I y H: a) Etano en cavidad $4^3 5^6 6^3$ de estructura H. b) Etano en cavidad 5^{12} de la ambas estructuras. c) Propano en cavidad $5^{12} 6^2$ de la estructura I. d) Butano gauche en la estructura $5^{12} 6^8$ de la estructura H. e) Butano anti en la estructura $5^{12} 6^8$ de la estructura H. Los átomos de oxígeno de la cavidad están representados por pequeños círculos y los hidrógenos han sido obviados en la representación. Las líneas discontinuas sirven de guía para el ojo.	166
6.7 Energía total, con respecto al valor en el centro de la cavidad, de una molécula individual de CH_4 , CO_2 y H_2 a lo largo del eje que une el centro de la cavidad con el centro de una cara hexagonal de la cavidad $5^{12} 6^8$ de la estructura H. El dibujo esquemático indica la relajación de las moléculas de agua de la cara hexagonal cuando los huéspedes pasan a través de ellas.	168

ÍNDICE DE TABLAS

2.1	Energía de interacción en kcal/mol de diferentes dímeros, usando el funcional vdW-DF en su versión original en las referencias [65, 74] y en su versión autoconsistente en [67, 75]. Se comparan con cálculos de química cuántica, coupled-cluster con excitaciones individuales, dobles y triples tratadas con teoría de perturbaciones, CCSD(T). “sand” se refiere a la configuración en sandwich, mientras que T_1 y T_2 se refiere a cuál de las dos moléculas está en posición horizontal y vertical.	29
3.1	Parámetros de red y energía de exfoliación para el grafito. DRSLL hace referencia a la evaluación directa de la integral E_{xc}^{nl} [17] y RS a la implementación aquí explicada.	48
3.2	Dependencia de los parámetros de red y energía de exfoliación del grafito con la base usada.	48
3.3	Tiempos de computación del intercambio-correlación (entre parentesis porcentaje del total de cada paso de autoconsistencia) para dos sistemas, dímero de argón y nanotubo de doble pared (8,2)@(16,4). El vdW/GGA es el sobrecoste de tiempo total de computación para un paso de autoconsistencia.	49
4.1	Valor de las principales variables usadas en el cálculo del parámetro de red en g-C ₃ N ₄ : aproximación usada, funcional, algoritmo de la minimización de fuerzas, tipo de base en el esquema de múltiples- ζ , desplazamiento de la energía de confinamiento, tamaño de mallado en el espacio real, número de puntos-K, tolerancia en la convergencia de la matriz densidad y tolerancia para el algoritmo de minimización de fuerzas valor de la fuerza por angstrom.	70

4.2	Valor de las principales variables usadas en la predicción de agregados moleculares huecos basados en $g\text{-C}_3\text{N}_4$: aproximación canje-correlación, funcional, algoritmo de la minimización de fuerzas, tipo de base en el esquema de múltiples- ζ , desplazamiento de la energía de confinamiento, tamaño de mallado en el espacio real, número de puntos-K, tolerancia en la convergencia de la matriz densidad y tolerancia para el algoritmo de minimización de fuerzas.	72
4.3	Error estándar de la posición atómica en la aproximación LDA, referidas a las coordenadas relajadas en GGA.	73
4.4	Error estándar de la posición atómica, en la aproximación GGA, entre las coordenadas relajadas y las coordenadas relajadas tras el test de estrés. 74	
4.5	Error estándar de la posición atómica, en la aproximación GGA, entre los agregado relajados con una carga neta de $1 e^-$ y los con carga neutra. . 74	
4.6	Composición y propiedades de los agregados propuestos. Grupo de simetría en la notación de Schönflies, con una desviación máxima que oscila entre 0,0 Å y 0,3 Å. Coeficiente estequiométrico, calculado como el ratio entre carbono y nitrógeno del agregado. Dos valores de las dimensiones características de la estructura; la letra en paréntesis indica la dimensión usada atendiendo a: diametro (d), longitud (l), altura (h), semi-eje mayor de una elipse (a) y semi-eje menor (b). Energía de formación relativa al grafito y al nitrógeno molecular. Viabilidad de la estructura para alcanzar ~ 700 K con una estructura reconocible. Longitud de la dinámica molecular (recocido) usando LDA (simulaciones en GGA entre paréntesis). Sobre algunos agregados no se realizo dinámica molecular por el alto coste computacional. Valor del gap, calculado como la distancia entre los auto-estados DFT HOMO-LUMO.	77
4.7	Energía de formación y banda prohibida de energía HOMO-LUMO de las estructuras relajadas antes y después de las dinámicas moleculares. Solo se muestran los agregados atómicos del grupo I.	97
4.8	Diferencia de energía de absorción entre las diferentes posiciones iniciales en eV/at.	103
4.9	Diferencia de energía, en eV/at.-carbono, en cada una de las orientaciones de una molécula de C_{60} sobre el sitio de adsorción hcp.	105
4.10	Carga transferida, en electrones, desde la superficie al C_{60} para cada una de las orientaciones sobre el sitio de adsorción hcp.	105

4.11	Transferencia de carga electrónica en el sistema $C_{18}N_{26}/Au(111)$, calculada como la diferencia en las poblaciones de Mulliken entre el sistema adsorbido y los sistemas agregado molecular y superficie separados. La transferencia de electrones tiene lugar de la superficie metálica al agregado. El porcentaje es sobre el total de 1.1 electrones.	106
4.12	Energía en eV de los orbitales atómicos, referida a los niveles de Fermi correspondientes, del $C_{18}N_{26}$ aislado y aislado con la geometría relajada cuando esta adsorbido. Se muestran las energías de Fermi y la banda de energía prohibida de cada uno de los sistemas.	108
5.1	Se muestran los valores del radio, el parámetro de red, la distancia media entre carbonos y la energía por átomo, obtenidas en las simulaciones de SWNTs con el funcional vdW-DF.	124
5.2	Periodicidades ($\Delta x_i = 2\pi/G_i$, en Å) y barreras de energía U_i (en meV por átomo de tubo exterior) para la traslación ($i = z$) y la rotación ($i = \phi$) del tubo exterior, relativa al tubo interior, en los DWNT's. Δx_ϕ es la longitud a lo largo de la circunferencia del tubo exterior (la coordenada x en la proyección explicada en el texto) y Δx_z en la dirección longitudinal. Para el nanotubo quiral (8,2)@(16,4) las barreras de energía en ambas aproximaciones, LDA y vdW, son menores que la precisión computacional, $\sim 0,01$ meV/átomo.	133
6.1	Estimaciones de hidratos de metano de la última década en GigaToneladas de Carbono. Kevenvolden estimó en 2002 [15] que las reservas mundiales de hidrocarburos eran 5000 G t C.	143
6.2	Características de las estructuras cristalinas de los clatratos de agua. Entre paréntesis se da el número del grupo espacial según las Tablas Internacionales de Cristalografía.	148
6.3	Características de las cavidades que se pueden encontrar en las estructuras cristalinas de los clatratos de agua.	149
6.4	Parámetros de red, diferencia máxima respecto al experimento, energía total por molécula de agua y energía de formación respecto al hielo $Cmc2_1$ obtenidos en las simulaciones.	158
6.5	Energías de adsorción (en eV por molécula) para moléculas individuales de CH_4 , CO_2 y H_2 , en cada una de las cavidades de las estructuras I y H. "Toda" se refiere a una molécula por cavidad. La energía de adsorción es aquí definida como la diferencia de energía entre el clatrato, con moléculas huésped, menos la energía de clatrato vacío más la de las moléculas aisladas.	160

- 6.6 *Mínimo número de moléculas huésped por celda unidad para que la estructura sea favorable energéticamente frente al hielo común, I_h , y gas, tomando el potencial químico del gas como la energía de una molécula aislada. Las variaciones dependen de qué cavidades se hayan ocupado.* 162
- 6.7 *Energía de adsorción incremental (trabajo para adsorber cada nueva molécula), en eV, para CH_4 y CO_2 en la cavidad $5^{12}6^8$ de la estructura H. La notación $[0,0,0,0,0,i]$ y $[1,1,1,1,1,i]$ indica la ocupación del resto de cavidades de la celda unidad* 164
- 6.8 *Energía de adsorción de hidrocarburos complejos en las diferentes cavidades de las estructuras I y H.* 165



SENTANDO LAS BASES



INTRODUCCIÓN

1.1 Breve Introducción Bibliográfica a la Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad, *DFT* (de su sigla en inglés, *Density Functional Theory*), es una formulación alternativa para resolver el problema electrónico de muchos cuerpos. Se utiliza la palabra alternativa porque la idea principal que subyace detrás de todo su desarrollo físico-matemático, es el hecho de que la variable fundamental del problema es la densidad electrónica total del sistema; mientras que en mecánica cuántica, ese rol es adjudicado a la función de onda del sistema, $|\Phi\rangle$, que contiene toda la información física del mismo. Esto no es óbice para que en ambas formulaciones permanezca el espíritu de teoría exacta, ya que a partir de la densidad electrónica puede finalmente obtenerse la función de onda del sistema.

Las ideas conceptuales que sientan las bases de la moderna *DFT* fueron desarrolladas, contemporánea pero separadamente, por *Thomas* (1927) [1] y *Fermi* (1928) [2], casi de forma paralela a los trabajos de *Hartree* [3] sobre la estructura atómica. La metodología original de *Thomas-Fermi* ofrece un procedimiento para obtener la energía de un sistema electrónico exclusivamente en términos de la densidad electrónica. En estos trabajos no se incluía el

I

intercambio ni la correlación entre electrones y fue *Dirac* (1930) [4] el primero que incluyó el intercambio.

La *DFT* moderna es consecuencia de dos teoremas formulados y probados por *Hohenberg* y *Kohn* en 1964 [5]. En ellos se establece que el hamiltoniano del sistema, y por tanto todas sus propiedades, quedan determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental. Esto implica una relación unívoca entre la función de onda del estado fundamental y la densidad electrónica, $\rho_0[|\Psi_0\rangle] \rightleftharpoons |\Psi_0[\rho_0]\rangle$. Además, se asegura la existencia de un funcional universal de la energía en términos de la densidad electrónica, cuya minimización proporciona la energía y la densidad del estado fundamental. Sin embargo, ninguno de los dos teoremas proporciona pista alguna de cómo obtener el funcional en la práctica.

Born y *Oppenheimer* [6] propusieron en 1927 una aproximación adiabática que, sin ser preceptiva para el uso de la teoría [7], si es usada por muchas de las metodologías propuestas. Con su aplicación se desacoplan los grados de libertad de los núcleos y electrones, pudiendo resolver sus dinámicas por separado y definiendo un hamiltoniano electrónico, que solo depende paramétricamente de las posiciones de los núcleos del sistema¹. La aproximación se basa en que, dado que las fuerzas sobre los núcleos y electrones son del mismo orden de magnitud y la enorme diferencias de sus masas, la escala de tiempos asociada al movimiento de los éstos, núcleos y electrones, es normalmente muy diferente.

Encontrar el funcional universal no es una tarea fácil y de hecho actualmente no existe ninguna formulación exacta de éste. *Kohn* y *Sham* introdujeron en 1965 [8] una metodología, basada en la resolución autoconsistente de un sistema de ecuaciones tipo *Schrödinger*, cuya ventaja principal radica en una ganancia considerable a la hora de calcular el término dominante de la energía cinética. Con este método, la única contribución al hamiltoniano que no puede ser calculada de forma exacta es la denominada energía de intercambio-correlación², E_{XC} . Más aún, el intercambio puede ser calculado de forma exacta como en la teoría de *Hartree-Fock*, aunque con un alto coste computacional y, por conveniencia,

¹Esta dependencia paramétrica implica que la resolución no es estrictamente separada. Se resuelve la ecuación de *Schrödinger* para el hamiltoniano electrónico a posiciones nucleares dadas y se utiliza la energía obtenida en la resolución de la dinámica nuclear.

²En ella se incluye la contribución a la energía cinética derivada de la correlación electrónica y las correcciones a la interacción electrónica que no pueden calcularse de forma exacta (potencial de *Hartree*).

a menudo se trata de forma aproximada junto a la correlación. Encontrar una aproximación correcta, no digamos una expresión exacta, para el cálculo de la energía de intercambio-correlación es el caballo de batalla en el que se han focalizado los esfuerzos teóricos, dentro de este marco teórico, en las últimas décadas.

Aproximación de Densidad Local, LDA

Fue propuesta en el trabajo original de *Kohn-Sham* [8]. La idea principal es considerar el sistema electrónico inhomogéneo como localmente homogéneo, y usar el hueco de intercambio-correlación³ correspondiente al gas de electrones homogéneo. Los efectos debidos al intercambio-correlación en un punto son representados por una función de la densidad en ese punto (no un funcional). Su dependencia general con la densidad fue calculada de manera casi exacta, mediante técnicas de Monte Carlo Cuántico, por *Ceperley y Alder* [9], y parametrizada por *Perdew y Zunger* [10]. Para incluir la polarización de espín se usa una generalización conocida como aproximación de la densidad de espín local, *LSDA* (de su sigla en inglés *Local Spin Density Approximation*)

Desde un punto de vista práctico, la *LDA* tiende a sobreestimar las energías de enlace de las moléculas y las energías de cohesión, debido a que las densidades electrónicas son más homogéneas que las reales. Esta aproximación funciona muy bien en sistemas sólidos de estructuras compactas (enlaces covalentes e iónicos), en los que las distancias de enlace, ángulos de enlace y frecuencias de vibración presentan errores pequeños (1-3 %), generalmente subestimados debido al sobre-enlace. Las constantes eléctricas y frecuencias de fonón también se reproducen correctamente, aunque ligeramente subestimadas. Por contra, las constantes dieléctricas, suelen ser sobreestimadas en un 10 %.

La contribución del intercambio suele describirse con buen acuerdo, pero los errores en la correlación electrónica pueden ser muy grandes. Probablemente donde peor se comporta la *LDA* sea a la hora de reproducir enlaces débiles, como los puentes de hidrógeno, y fuerzas de van der Waals, inherentemente no locales. En esta última, una cancelación fortuita de errores hace que algunas propiedades

³El hueco *XC* representa la disminución ficticia de carga debido al hecho de que la presencia de un electrón en una posición espacial, \vec{r} , reduce la probabilidad de encontrar un segundo electrón en sus cercanías.

I

de los sistemas puedan obtenerse con razonable precisión. También los valores de energía prohibidos para semiconductores y aislantes suelen ser tremendamente subestimados (50 %).

Aproximación de Gradientes Generalizados, GGA

No existe una forma sistemática para mejorar la aproximación *LDA*. En la *GGA* (de su sigla en inglés, *Generalized Gradient Approximation*), la función que representa los efectos del intercambio-correlación depende de la densidad y de su gradiente.

Existen muchos funcionales dentro de esta aproximación, que se han desarrollado siguiendo dos acercamientos diferentes: i) Derivando las expresiones teóricas para que cumplan un número de condiciones y límites exactos conocidos. La desventaja de este acercamiento es que no todas las condiciones pueden ser cumplidas al mismo tiempo. La diferencia entre las diferentes propuestas radica precisamente en cuales de estas propiedades hayan sido forzadas. Un ejemplo de estos funcionales es el *PBE* y su familia [11, 12]. ii) Ajustando los parámetros del funcional para reproducir los resultados experimentales de una determinada base de datos molecular. Reciben el sobrenombre de empíricos y su handicap radica en la falta de fiabilidad al transferirlos a otros sistemas, como sólidos. Un ejemplo muy conocido es el funcional *BLYP* [13, 14].

Respecto a la *LDA*, la *GGA* mejora las energías de enlace y atómicas, las distancias y ángulos de enlace, la descripción de los enlaces puente de hidrógeno y, en general, la descripción de las propiedades energéticas, geométricas y dinámicas, aunque no por ello consigan una descripción completa y correcta [15–17]. Los semiconductores son marginalmente mejor descritos, así como se mejoran ligeramente las bandas de energía prohibida.

No está claro si la descripción para metales *4d* y *5d* mejora y las constantes de red de los metales nobles y las distancias de sólidos van der Waals son notablemente peores. Esto se debe a que en la *LDA* aparece una fortuita cancelación de errores que otorga buenos valores, pero ninguna de las aproximaciones puede reproducir correctamente esta interacciones.

Más allá de GGA

Dentro de estos se incluyen los conocidos como meta-GGA [18], donde la dependencia de la energía de intercambio-correlación por electrón se amplía a la densidad de energía cinética. También dentro de este grupo se incluyen los métodos híbridos [19], que incorporan una parte del intercambio exacto calculado con *Hartree-Fock*, como el *B3LYP* [20, 21]. Estos y algunas propuestas más [22], se muestran computacionalmente más costosos que los *GGA*.

Interacciones de van der Waals

Aparecen nombrados aquí por completitud, pero serán explicados en el siguiente capítulo.

La *DFT* moderna, ha sido una importante opción en la física de la materia condensada en las últimas décadas, gracias al incesante esfuerzo por mejorar los funcionales. También ha sido aceptada por la comunidad de química cuántica, por la ventaja computacional que ofrece frente a métodos de precisión comparable que van más allá del de Hartree.

1.2 El Método SIESTA

SIESTA es un método eficiente, con escalamiento lineal, para la resolución de sistemas de muchos cuerpos a partir de primeros principios basados en la *DFT*, siguiendo el acercamiento *Kohn-Sham*. Es además, una implementación a código de ordenador, cuya distribución se realiza bajo distintos tipos de licencia dependiendo de su uso académico o comercial e incluye un buen número de programas auxiliares y herramientas de post-proceso. Los detalles del método pueden consultarse en las referencias [23–26]. En las direcciones web <http://www.uam.es/siesta> y <http://www.icmab.es/siesta> puede encontrarse documentación adicional, así como estudios y aplicaciones realizadas con este método. Este método representa la herramienta principal, aunque no la única, de los resultados originales presentados en esta Memoria de Tesis.

No es el objetivo incluir aquí los pormenores del método, su estado del arte o comparar calidades con alguna con otras metodología. Se incluye una pequeña explicación de algunas características que se consideran útiles para la comprensión de algún apunte técnico que se realizará en los capítulos siguientes.

La base

Los orbitales del sistema ficticios, introducidos en el método *Kohn-Sham*, $|\psi_v\rangle$ pueden representarse mediante un conjunto finito de ecuaciones de onda, base. Construida una base de funciones, los orbitales *Kohn-Sham* se expanden en ella, para posteriormente determinar los coeficientes que las acompañan,

$$\psi_v = \sum_{\mu} c_{v\mu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \quad (1.1)$$

La elección de las funciones de base caracteriza el método desarrollado, categorizándolo en varios grupos⁴: funciones deslocalizadas o extendidas, entre los que se encuentran métodos basados en gaussianas o en ondas planas, funciones localizadas, mezclas de ambos y las denominadas bases aumentadas, en las que bases de funciones extendidas se ven completadas con funciones tipo orbitales atómicos en regiones esféricas alrededor de los núcleos. Cada una de estas elecciones tiene sus ventajas e inconvenientes, así como cada implementación específica ofrece posibilidades diferentes. Por tanto, el enfoque correcto consiste en elegir la metodología e implementación en función de las características del sistema y las propiedades físicas que se deseen estudiar.

SIESTA se encuadra entre los métodos basados en funciones localizadas. Su base esta compuesta por orbitales atómicos numéricos, *LCAO* (de su sigla en inglés *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Estos corresponden al producto del armónico esférico de grado l y orden m , que viene dado por los correspondientes números cuántico del orbital que representan, y una función radial, que se hace estrictamente cero de manera suave, más allá de un radio de corte, r_c . La parte radial se calcula encontrando las autofunciones de un potencial confinante [28], cuyos parámetros son optimizados para los diferentes canales de momento angular [29]. De esta forma, la forma general en que se expresa las funciones de base es,

$$\phi_{\mu}(\vec{r}) = \phi_{l m}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.2)$$

⁴Existen propuestas fuera esta división como por ejemplo métodos de malla [27]

donde I denomina al átomo y n representa el número de funciones de onda con el mismo momento angular. Esto último introduce el concepto de multiplicidad de base, que conlleva que un orbital atómico esté representado por más de una función de base. Este aumento de la multiplicidad (se denomina multiple- ζ , siguiendo la notación de química cuántica) se realiza para completar y mejorar la base, consiguiendo mejores descripciones de enlace químico. Esto se realiza mediante un esquema denominado *split valence*. Adicionalmente, se pueden añadir orbitales con momento angular mayor al del último orbital ocupado, denominados orbitales polarizados, con el fin de describir de una forma más correcta los posibles desbalances de carga presentes, por ejemplo, en los enlaces covalentes. El tipo de base más extendida es la denominada *DZP*, cuyo nombre sigue la nomenclatura estándar de doble(D) zeta(ζ) P(polarizado). Es conveniente indicar, que bases más completas y con parámetros de optimización tales que hagan los orbitales más extendidos inducen tiempos de computación más largos.

La localidad de este tipo de funciones resulta importante a la hora de construir de forma eficiente las matrices de solape y del hamiltoniano del problema de muchos cuerpos, y en particular, se muestra útil para la resolución numérica con escalamiento lineal.

Pseudopotenciales

Generalmente no todos los electrones de una especie química se comportan igual frente a la formación de los enlaces, e incluso los más profundos, en átomo de muchos electrones, no participan de éste. Los electrones de las capas más externas tienen una probabilidad mayor de encontrarse en zonas interatómicas, donde su energía cinética disminuye formando los enlaces. Los electrones internos se encuentran en las cercanías del núcleo, donde los fuertes potenciales iónicos compensan su elevada energía cinética, de forma que se encuentran más localizados y sus funciones de onda solapan de forma residual con las de los electrones de átomos vecinos. Su contribución principal consiste en el apantallamiento del potencial nuclear, lo que conlleva la modificación de las funciones de onda de los electrones de valencia.

Por esta razones, se introduce una aproximación que consiste en distinguir entre los electrones externos (o de valencia) y los internos (o de core),

sustituyendo los últimos por una densidad de carga que produzca un potencial efectivo equivalente al producido por la distribución electrónica real. Este potencial se denomina *pseudopotencial* y la idea básica de su introducción se debe a un trabajo de *Fermi* en 1934 [30]. El resto de electrones, valencia, se tratan en la teoría explicada. La receta base para la distinción de los electrones entre core y valencia, es el hecho de que pertenezcan a una capa completa o incompleta, respectivamente. Sin embargo, esto debe ser tratado con mucho cuidado y para algunas especies químicas, como metales de transición y tierras raras, ofrece resultados muy deficientes, teniendo que incluir en el tratamiento electrónico normal (como electrones de valencia) electrones de capas más profundas y cerradas (correcciones de core). Otras correcciones, como el tratamiento relativista, pueden ser incluidas dependiendo de la especie química a tratar.

Existen varios esquemas para la construcción de los pseudo-potenciales [31–37]. SIESTA usa los pseudo-potenciales *Troullier-Martins* que conservan la norma [37], en su representación completamente no local [38]. Para su construcción se resuelve el hamiltoniano que tiene en cuenta todos los electrones del átomo, *all electron*, obteniendo las funciones de onda de los estados correspondiente a los electrones de valencia y de core. Se ajusta un potencial para reproducir de forma precisa los orbitales de valencia, y con ese funcional se resuelve de nuevo el hamiltoniano. Las autofunciones nos dan el pseudo-potencial que usaremos. El uso de esta aproximación se traduce un ahorro computacional muy importante y realizada con suficiente cuidado ofrece resultados altamente satisfactorios.

El Hamiltoniano

En el hamiltoniano *Kohn-Sham* final deben aparecer ahora aparecer los pseudo-potenciales de los I átomos del sistema, que sustituyen al potencial iónico,

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \sum_I (\hat{V}_a^{noloc} + \hat{V}_a^{na}) \Delta \hat{U}_H + \hat{U}_{XC} \quad (1.3)$$

donde \hat{V}_a^{noloc} es la parte no local del pseudo-potencial, \hat{V}_a^{na} es el potencial de átomo neutro. Este potencial contiene la parte no local del pseudo-potencial y la contribución al potencial de *Hartree* de la densidad de carga de los átomos neutros y aislados. La $\Delta \hat{U}_H$ es un potencial que introduce la contribución al término de *Hartree* de la deformación de la densidad electrónica respecto a la del átomo

aislado $U_H(n_{na} + \Delta n) = U_H(n_{na}) + \Delta U_H$

La localidad de las bases hacen que las integrales a dos centros necesarias para evaluar las contribuciones del hamiltoniano sean nulas en muchos caso, lo que posibilita el escalamiento lineal. Estos términos se calculan sobre una malla de puntos de espacio real o, mediante el uso de técnicas de Fourier, en el espacio recíproco. La distancia entre los puntos de la malla del espacio real viene determinada por un radio de corte que se expresa en unidades de energía,

$$E_{cut} = \frac{1}{2} \frac{\pi}{\delta x} \quad (1.4)$$

donde δx es la distancia mínima entre puntos. Este radio de corte es gobernado por un parámetro modificable que recibe el nombre de *mesh cutoff*. Este parámetro es un parámetro de precisión y, por tanto, la calidad de los resultados depende su valor, siendo necesaria la su convergencia.

Bibliografía

- [1] L. H. THOMAS, The calculation of atomic fields, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23**, 542–548 (1927).
- [2] E. FERMI, Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell’atome, *Accademia Nazionale dei Lincei* **6**, 602–607 (1927).
- [3] D. HARTREE, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field Part I theory and methods, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 89–110 (1928).
- [4] P. DIRAC, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **26**, 376–385 (1930).
- [5] P. HOHENBERG y W. KOHN, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).
- [6] M. BORN y J. R. OPPENHEIMER, Quantentheorie der Molekeln (On the Quantum Theory of Molecules), *Annalen der Physik (Leipzig)* **84**, 457–484 (1927).
- [7] R. CAR y M. PARRINELLO, Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471–2474 (1985).
- [8] W. KOHN y L. J. SHAM, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [9] D. M. CEPERLEY y B. J. ALDER, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Physical Review Letters* **45**, 566–569 (1980).

-
- [10] J. P. PERDEW y A. ZUNGER, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B* **23**, 5048–5079 (1981).
- [11] J. P. PERDEW, K. BURKE, y M. ERNZERHOF, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* **77**, 3865–3868 (1996).
- [12] Y. ZHANG y W. YANG, Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 890 (1998).
- [13] A. D. BECKE, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
- [14] C. LEE, W. YANG, y R. G. PARR, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
- [15] J. WANG, G. ROMÁN-PÉREZ, J. M. SOLER, E. ARTACHO, y M.-V. FERNÁNDEZ-SERRA, Density, structure, and dynamics of water: The effect of van der Waals interactions, *The Journal of Chemical Physics* **134**, 024516 (2011).
- [16] M. FERNANDEZ-SERRA, G. FERLAT, y E. ARTACHO, Two exchange-correlation functionals compared for first-principles liquid water, *Molecular Simulations* **31**, 361–366 (2005).
- [17] M. FERNANDEZ-SERRA y E. ARTACHO, Network equilibration and first-principles liquid water, *Journal of Chemical Physics* **121**, 11136–11144 (2004).
- [18] J. P. PERDEW, S. KURTH, A. ZUPAN, y P. BLAHA, Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation, *Physical Review Letters* **82**, 2544–2547 (1999).
- [19] A. D. BECKE, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *Journal of Chemical Physics* **98**, 1372–1377 (1993).
- [20] K. KIM y K. D. JORDAN, Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer, *Journal of Physical Chemistry* **98**, 10089–10094 (1994).
- [21] A. D. BECKE, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *Journal of Chemical Physics* **98**, 5648–5652 (1993).
- [22] T. KOTANI, Exact exchange-potential band-structure calculations by the LMTO-ASA method: MgO and CaO, *Physical Review B* **50**, 14816–14821 (1994).
- [23] J. M. SOLER, E. ARTACHO, J. D. GALE, A. GARCÍA, J. JUNQUERA, P. ORDEJÓN, y D. SÁNCHEZ-PORTAL, The SIESTA method for *ab initio* order-*N* materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2745–2779 (2002).
- [24] D. SÁNCHEZ-PORTAL, P. ORDEJÓN, E. ARTACHO, y J. M. SOLER, Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets, *International Journal of Quantum Chemistry* **65**, 453–461 (1997).
- [25] P. ORDEJÓN, E. ARTACHO, y J. M. SOLER, Selfconsistent Order-*N* Density-Functional Calculations for Very Large Systems, *Physical Review B* **53**, R10441 (1996).
- [26] E. ARTACHO, D. SÁNCHEZ-PORTAL, P. ORDEJÓN, A. GARCÍA, y J. M. SOLER, Linear-Scaling *ab-initio* Calculations for Large and Complex Systems, *Physica Status Solidi (b)* **215**, 809–817 (1999).
- [27] J. CHELIKOWSKY, N. TROULLIER, y Y. SAAD, Finite-Difference- Pseudopotential Method-Electronic Structure Calculations without BasisI, *Physical Review Letters* **72**, 1240–1243 (1994).

-
- [28] J. JUNQUERA, Ó. PAZ, D. SÁNCHEZ-PORTAL, y E. ARTACHO, Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations, *Physical Review B* **64**, 235111 (2001).
 - [29] E. ANGLADA, J. M. SOLER, J. JUNQUERA, y E. ARTACHO, Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations, *Physical Review B* **66**, 205101 (2002).
 - [30] E. FERMI, *Nuovo Cimento* **11**, 157 (1934).
 - [31] J. S. LIN, A. QTEISH, M. C. PAYNE, y V. HEINE, Optimized and transferable nonlocal separable *ab initio* pseudopotentials, *Physical Review B* **47**, 4174–4180 (1993).
 - [32] A. M. RAPPE, K. M. RABE, E. KAXIRAS, y J. D. JOANNOPOULOS, Optimized pseudopotentials, *Physical Review B* **41**, 1227–1230 (1990).
 - [33] D. VANDERBILT, Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials, *Physical Review B* **32**, 8412–8415 (1985).
 - [34] G. B. BACHELET, D. R. HAMANN, y M. SCHLÜTER, Pseudopotentials that work: From H to Pu, *Physical Review B* **26**, 4199–4228 (1982).
 - [35] G. P. KERKER, Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **13**, L189–L194 (1980).
 - [36] D. R. HAMANN, M. SCHLÜTER, y C. CHIANG, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Physical Review Letters* **43**, 1494–1497 (1979).
 - [37] N. TROULLIER y J. L. MARTINS, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Physical Review B* **43**, 1993–2006 (1991).
 - [38] L. KLEINMAN y D. M. BYLANDER, Efficacious Form for Model Pseudopotentials, *Physical Review Letters* **48**, 1425 (1982).

ACERCAMIENTO TEÓRICO A LA FUERZA DE VAN DER WAALS

2.1 Interacción de Van der Waals

El término interacción o fuerza de van der Waals se utiliza en honor al físico danés Johannes Diderik van der Waals, cuya contribución abrió la puerta al entendimiento de la naturaleza de las fuerzas que actúan sobre las moléculas [1]. Van der Waals propuso transformar la ecuación de estado de los gases ideales otorgando un volumen finito a las partículas e incluyendo una fuerza de interacción débil entre ellas. Esto se expresa como dos parámetros que acompañan al volumen y la presión introducidos, en aquel tiempo, de una forma totalmente ad hoc,

$$\left(P + \frac{a \cdot n^2}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T \quad (2.1)$$

donde P es presión, V volumen, n número de moles, R la constante universal de los gases ideales, T temperatura y a y b los parámetros referidos.

La fuerza de van der Waals es una interacción de origen electrónico, electromagnético atendiendo a la división de cuatro interacciones fundamentales, que tiene su origen en las correlaciones existentes entre las fluctuaciones de carga de sistemas cercanos, bien sean estos átomos, moléculas, superficies o medios

continuos. En comparación con las fuerzas responsables del enlace químico, con las que compite en el rango de distancias pequeñas, es muy débil. Sin embargo, su decaimiento está regido por una ley potencial, en lugar de exponencial, lo que le confiere cierto largo alcance y hace que sea no despreciable, incluso llegando a ser dominante, a grandes distancias¹. A diferencia de otras fuerzas de origen electrónico como la coulombiana, que requiere que el valor de la carga sea no nulo para existir, esta interacción está presente siempre, independientemente de las propiedades de los sistemas involucrados y, en particular, incluso entre sistemas neutros. Una consecuencia de este hecho es que la interacción van der Waals entre dos cuerpos está condicionada por la presencia de otros cuerpos en las cercanías, lo que le confiere carácter no aditivo.

División en Contribuciones

Sin ocuparnos ahora de su origen mecano-cuántico, el largo alcance de esta interacción viene marcado por la dependencia con la inversa de la sexta potencia de la distancia entre los cuerpos implicados, $-Cr^{-6}$. Este comportamiento asintótico es consecuencia de la interacción entre los momentos dipolares eléctricos de las moléculas (supongamos que los sistemas interactuantes son moléculas), en los que la dependencia de la energía electrostática con la distancia es inversamente proporcional al cubo de la distancia, r^{-3} . Por esta razón, en una de las aproximaciones al problema, se suele dividir la interacción de van der Waals en tres contribuciones dependiendo del origen de los momentos dipolares; es decir, la constante C se desglosa en tres coeficientes distintos:

- Interacción de Keesom entre dipolos permanentes cuyos ángulos están en media en orientaciones atractivas:

$$\nearrow -\frac{C_{Keesom}}{r^6} \nwarrow \quad (2.2)$$

En un sistema de dos dipolos permanentes alejados que rotan libremente, las energías potenciales mutuas dependen de su orientación relativa.

¹Grandes distancias respecto al radio de Bohr: $r > a_0$

La orientación está pesada por una distribución de Boltzman, $p \propto \exp(-E/KT)$, donde E es la energía potencial de interacción en una orientación particular. Cuando la energía potencial es muy pequeña en comparación con la energía térmica de agitación, la exponencial puede sustituirse por su desarrollo de Taylor. Al integrar la energía sobre todas las orientaciones espaciales, media angular, el primer orden se anula. El segundo orden da una contribución positiva, ya que es el valor medio de una cantidad cuadrática. La interacción de Keesom es atractiva y depende de la temperatura. Un desarrollo detallado se puede encontrar en el capítulo 4 de *Israelachvili* [2].

- Interacción de Debye. Un dipolo permanente en uno de los sistemas crea un dipolo inducido en un segundo sistema no polar. Necesariamente, el dipolo inducido estará orientado de modo que aparezca una interacción atractiva.

$$\nearrow -\frac{C_{Debye}}{r^6} \nwarrow \quad (2.3)$$

Si ambos sistemas son polares, la inducción o polarización, puede ocurrir como respuesta del segundo sistema respecto al dipolo permanente del primer sistema, o viceversa. La interacción de Debye es el caso general en el que ambos sistemas posean un momento dipolar y al mismo tiempo estén siendo polarizados, entrando en la correspondiente C_{Debye} tanto el valor del momento dipolar como la polarizabilidad de cada sistema.

- Interacción de London o fuerzas de dispersión. Es la única de las tres contribuciones que siempre está presente y que no depende de las cargas permanentes del sistema. Por esta razón, algunos autores se refieren indistintamente a ella cuando hablan de interacción de van der Waals. Es una interacción entre los dipolos transitorios que aparecen en los sistemas de carga neutra, incluso entre elementos inertes como los gases nobles.

$$\nearrow -\frac{C_{disp}}{r^6} \nwarrow \quad (2.4)$$

Las fuerzas de dispersión tienen un origen puramente cuántico. Pueden ser intuitivamente entendidas al considerar el electrón como una función de onda dependiente del tiempo. Esto implica que en un determinado instante la distribución electrónica alrededor del núcleo (si pensamos el

sistema como un átomo aislado), no es isótropa en el espacio y por tanto aparece un momento dipolar transitorio en el sistema que polariza cualquier sistema cercano. La interacción resultante entre estos dipolos es una fuerza atractiva instantánea entre los sistemas, que promediada en el tiempo da una contribución finita.

La anterior división se atribuye a *Hamaker* [3]. En sus trabajos introduce la *Constante de Hamaker*, que es de nuevo la constante que acompaña al término r^{-6} . Se calcula a partir de la suma de interacciones de pares entre todos los átomos presentes en el sistema. Este procedimiento puede usarse tanto para sistemas moleculares como para sistemas macroscópicos. En el capítulo 11 de la referencia [2] y sus citas, se puede encontrar una explicación detallada de las fuerzas de van der Waals entre sistemas macroscópicos. Esta teoría debe ser entendida como una aproximación, ya que asume que las interacciones pueden tratarse de forma separada, lo cual contradice el carácter no aditivo anteriormente apuntado.

Origen Cuántico

En este apartado vamos a referirnos a las fuerzas de dispersión, ya que las otras contribuciones dependen de las propiedades del sistema, bien sean extrínsecas, como la temperatura, o intrínsecas de la materia, como la polarizabilidad. Como ya se ha dicho, esta interacción tiene un origen cuántico y puede entenderse dentro de diferentes marcos teóricos de complejidad variable. La interacción r^{-6} entre moléculas neutras aparece de forma natural en segundo orden de teoría de perturbaciones de la interacción dipolo-dipolo. Aunque queda fuera de los objetivos de esta tesis explicar detalladamente todo el desarrollo matemático, se recomienda al lector la didáctica explicación presentada por *Cohen y Tannoudji* en el complemento C_{XI} de [4]. Es interesante, sin embargo, discutir brevemente la interpretación dinámica de las fuerzas de van der Waals en un sistema de dos átomos de hidrógeno en su estado fundamental.

En cualquier instante, el momento dipolar eléctrico de cada átomo tiene un

valor medio cero en el estado fundamental. Esto no significa que todas las medidas individuales de dicho dipolo sean cero. De hecho, si se realizará una medida generalmente se obtendría un resultado no nulo; no solo eso, si no que debido a que su valor medio es nulo, la probabilidad de obtener el valor opuesto es exactamente la misma que la del valor medido. Inmediatamente se concluye que el momento dipolar de un átomo de hidrógeno en su estado fundamental está sujeto a una fluctuación aleatoria constante. En otras palabras, el momento dipolar en dicho sistema es una fluctuación cuántica de la carga amparada por el principio de incertidumbre de Heissemberg [5]. Hasta aquí, ambos átomos fluctuarían aleatoria e independientemente, y por tanto con una interacción que debería ser nula. Esto explica que la energía electrostática de interacción dipolar no tenga efectos a primer orden. Sin embargo, el momento dipolar transitorio del átomo *A* crea un campo electrostático en la posición del átomo *B* que sigue las fluctuaciones del dipolo de *A*. La respuesta a ese campo en el átomo *B* es un dipolo inducido que ha de estar correlacionado con el de *A*; es decir, el dipolo creado en *B* sigue la fluctuación del dipolo de *A*. Este dipolo inducido en *B* crea también un campo electrostático que *retorna* a la posición del átomo *A* y que no puede estar decorrelacionado con su propia fluctuación. En conclusión, aunque el movimiento del dipolo transitorio es aleatorio, la interacción con su propio campo, mediado por el átomo *B*, no tiene un valor medio nulo. Esta es la interpretación del segundo orden de la teoría de perturbaciones.

El Retardo

En la explicación dinámica presentada en el apartado anterior se consideran las interacciones como instantáneas. Esto deja de ser válido si el tiempo de propagación es del orden de los tiempos característicos de evolución del átomo; es decir, $2\pi/w_{n1}$, donde $w_{n1} = (E_n - E_1)/\hbar$ es la frecuencia angular. En términos prácticos esto ocurre cuando las distancias están en torno a 1000 Å. Fueron *Casimir* y *Polder*² [8] los primeros en mostrar que el *retardo*

²El acercamiento teórico que había realizado *Casimir* [6] al problema de la interacción entre sistemas neutros se fundamentaba en las propiedades de cuerpo negro presentadas por *Planck* [7] y estudiaba las interacciones entre dos placas conductoras infinitas separadas una distancia *d*.

I

debe tenerse en cuenta al tratar sistemas separados más allá de un rango de distancias que se pueden calificar como intermedias. Siguiendo con el ejemplo de dos átomos de hidrógeno, durante el tiempo que tarda el átomo B en responder al campo creado por la fluctuación en el átomo A , la configuración de carga de esa fluctuación habrá variado, y por tanto las fluctuaciones se habrán decorrelacionado con respecto a sí mismas. El efecto del retardo sobre la interacción es un debilitamiento de esta, así como un cambio en la dependencia con la distancia³. En particular la dependencia r^{-6} entre partículas pequeñas pasa a ser r^{-7} .

2.2 Fuerzas de van der Waals en el Formalismo del Funcional de la Densidad

La descripción de sistemas dominados por las fuerzas de largo alcance dentro de la *DFT* se ha convertido, especialmente en las últimas dos décadas, en uno de los retos principales de la comunidad de estructura electrónica. En esta sección se describen algunos de los avances que dentro del tratamiento *Kohn-Sham* introducen las fuerzas dispersivas en el funcional. Sin embargo, también se han obtenido importantes desarrollos de la inclusión de las interacciones de largo alcance dentro de otras metodologías *DFT* [11, 12]. Simplemente citamos algunos de los métodos que en particular se han propuesto para incluir las fuerzas de largo alcance: la aproximación de fase aleatoria, *RPA* (de su sigla en inglés *Random Phase Approximation*) [13–16]; el uso de las funciones Wannier de máxima localización, *MLWF* (de su sigla en inglés *Maximally Localized Wannier Function*) [17–19]; la teoría de perturbaciones de simetría adaptada, *SAPT* (de su sigla en inglés *Symmetry-Adapted Perturbation Theory*) [20–22]; y en métodos no empíricos de obtención de coeficientes C_6 [23].

³Sería *Lifshitz* [9, 10] quien finalmente formuló una teoría general sobre el tema, formalizando la conexión entre la energía electromagnética del conductor perfecto de una caja negra de Planck, con el trabajo que cuesta mover las paredes de dicha caja.

Aproximaciones Locales

El funcional de la densidad, como se ha introducido en capítulo 1, es una teoría potencialmente exacta. La formulación de *Hohenberg y Kohn* [24] asegura la existencia de un funcional de la densidad para la energía, $E[n]$, que determina exactamente la energía y densidad del estado fundamental del sistema. En el acercamiento de *Kohn-Sham* [25] a la teoría, la exactitud es subsiguiente a la existencia de un sistema de electrones no-interactuantes que define el estado fundamental del sistema interactuante real. Aunque su existencia no esta formalmente demostrada para sistemas generales (sí lo está para pequeñas desviaciones del gas homogéneo [25]), siguiendo a *Martin*, se puede afirmar que si existe es exacto [26]. En este punto, la dificultad radica en la obtención de una expresión analítica del funcional de la energía de intercambio-correlación $E_{XC}[n]$ y, en particular, integrar en dicho funcional los efectos de las interacciones van der Waals.

Las aproximaciones locales *LDA* y semilocales *GGA* del funcional de intercambio-correlación, son capaces de describir cohesión, enlace químico, estructuras y muchas otras propiedades para sistemas moleculares densos y materiales. Sin embargo, se han mostrado ineficaces para describir materia poco densa, donde la interacción van der Waals, entre otras, tiene una papel relevante. Es conocido que la *LDA* tiende a sobre-enlazar los sistemas donde las fuerzas de relativo largo alcance son importantes [27] y en ningún caso tiene el comportamiento asintótico correcto. La mayoría de las parametrizaciones *GGA* muestran un comportamiento antagónico, incluso repulsivo, en sistemas en los que existe atracción van der Waals como el grafito. Aunque en ocasiones se ha dicho que algunos *GGA*s como *PW91* reproducen, al menos parcialmente, la interacción van der Waals, *Wu et al.* [28] demostraron que esa atracción era una contribución de intercambio; mientras que las interacciones de van der Waals son estrictamente consecuencia de la correlación. Esta interacción representa la dependencia de la densidad electrónica respecto de su propia fluctuación cuántica, a través del campo electrostático que crea el dipolo inducido por dicha fluctuación en un átomo alejado. *Wu* compara la parte de intercambio del funcional con el intercambio exacto de Hartree-Fock para dímeros de *Ar* y *Kr*. Comprueba que este

GGA da un enlace parecido en posición y magnitud a los experimentos, mientras que para el intercambio exacto no aparece atracción.

La explicación de que estas aproximaciones no puedan reproducir la contribución van der Waals radica en la localidad. En la *LDA* se utiliza el hueco intercambio-correlación de un gas de electrones homogéneo, que se conoce con una precisión excelente. Si bien los funcionales *GGA* se conocen generalmente como “no locales”, éste término hace principalmente referencia a que van más allá de la aproximación de densidad local, pero dista mucho de la definición de un funcional no local. Por tanto, es difícil esperar describir efectos puramente no locales con dichas aproximaciones.

Tratamiento *Ad Hoc*

El término *ad hoc* indica fabricado expresamente para un determinado fin. En este tipo de metodología las fuerzas dispersivas de largo alcance se añaden como una corrección al funcional. Este término es un potencial empírico que asegura la dependencia asintótica correcta a grandes distancias y que toma la forma general:

$$E_{disp} = - \sum_{i>j} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} \quad (2.5)$$

donde E_{disp} es la energía de dispersión, R la distancia internuclear de los átomos que intervienen y C_6 es el coeficiente de dispersión. En esta metodología existe una amplia bibliografía de diferentes métodos para el cálculo de este potencial empírico. En particular, en los últimos años han tenido un importante impacto los trabajos al respecto de *Grimme* [29, 30]. El término dispersivo toma la forma:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (2.6)$$

donde s_6 es un factor de escala que no depende del funcional elegido para la parte *DFT* y f_{dmp} es una función de amortiguación, dependiente de la distancia interatómica, que regula la contribución de la E_{disp} para evitar singularidades de

corto alcance.

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}} \quad (2.7)$$

siendo R_r la suma de los radios atómicos de van der Waals y d un parámetro ajustable. Esta expresión de la función de amortiguación f_{dmp} es tan solo una dada, pudiéndose encontrar otras expresiones parecidas [23, 31–33]. Algunos autores [34] han discutido la inclusión en la corrección de términos de mayor orden, r^{-n} con $n = 6, 8, 10, 12$ y 14 .

El término empírico añadido es un potencial a dos cuerpos. Esto induce a pensar que la descripción de las fuerzas dispersivas debería mejorar mediante la inclusión de potenciales intermoleculares a tres cuerpos, como el potencial a tres cuerpos de *Axilrod-Teller* [35], que se escribe,

$$V_{AT}(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{jk}, \vec{r}_{ki}) = \nu \frac{1 + 3\cos(\theta_i)\cos(\theta_j)\cos(\theta_k)}{r_{ij}^3 r_{jk}^3 r_{ki}^3} \quad (2.8)$$

donde i, j, k denota las posiciones de tres átomos y $\theta_i, \theta_j, \theta_k$ los ángulos que forman entre ellos. ν es coeficiente no aditivo del que se pueden encontrar valores precisos en la referencia [36]. Sin embargo, un estudio de *Tkatchenko* y *von Lilienfeld* [37], realizado para algunos de los funcionales más extendidos en *LDA*, *GGA* (*PBE* [38] y *revPBE* [39]), *metaGGA* (*TPSS* [40]) y *GGA híbrido* (*PBE0* [41]), encuentra que el potencial interatómico es sobreestimado sistemáticamente al tener en cuenta contribuciones a varios cuerpos, al comparar con datos experimentales y cálculos de química cuántica (*CCSD(T)*⁴).

Los coeficientes de las expresiones anteriores son coeficientes a dos átomos, combinación de los coeficientes puros de van der Waals. Estos coeficientes dependen generalmente de los valores de la polarizabilidad atómica y/o potenciales de ionización [31, 34, 42, 43], bien sean estas obtenidas teórica o experimentalmente. Un buen ejemplo de estos valores puede encontrarse en las tablas y las referencias de [44]. En ocasiones [32] se asume aditividad de los coeficientes para obtener el coeficiente molecular⁵. Una buena base de datos de coeficientes C_6 puede encontrarse en [45] y sus referencias.

⁴La precisión de este método está considerado como estándar de referencia en química cuántica

⁵Se asume que el coeficiente de H_2 es la suma de los coeficientes de dos átomos H. Es oportuno recordar que las fuerzas dispersivas no son aditivas. Hacer esta asunción implica realizar una aproximación que debe ser examinada a posteriori

Metodología Ab Initio

Durante las dos últimas décadas, y en paralelo a los tratamientos ad hoc, se ha venido trabajando en una formulación del funcional de canje-correlación no local, que contenga las interacciones de largo alcance. Así, diferentes propuestas han sido realizadas [46–52], alguna de ellas con cierto éxito para sistemas laminares [53]. En 2004, *Dion et al* proponen un funcional, *vdW-DF*, que reproduce correctamente el comportamiento asintótico de van der Waals y que decae para cortas distancias [54]. En su primera versión, el funcional era aplicado como una perturbación post-*GGA*; es decir, la densidad electrónica del sistema se calcula de forma autoconsistente en un esquema *Kohn-Sham* mediante un *GGA*. Convergido el cálculo, la densidad resultante se usa para evaluar el funcional propuesto. Otra limitación era la imposibilidad de calcular las fuerzas de *Hellmann-Feynman* [55] en simulaciones de dinámica molecular. La versión autoconsistente [56] solventa estas limitaciones. Este funcional ha sido precursor de otros trabajos donde se proponen otras parametrizaciones [57–59] y muy recientemente los autores han publicado una segunda versión [60].

El enlace van der Waals es un efecto de correlación entre las fluctuaciones de carga de sistemas separados y no tiene relación con el canje. Por esta razón, a la hora de generar un funcional que incluya estas interacciones, es importante la elección de la aproximación que se usará en el canje. Ya se ha expuesto que algunos funcionales *GGA*, como *PW9* y *PBE*, muestran una atracción de intercambio. Una explicación cualitativa de este efecto puede hacerse a través del comportamiento de E_X con el gradiente reducido de la densidad:

$$s = \frac{\nabla n}{2k_F n} \quad \text{donde} \quad k_F^3 = 3\pi^2 n \quad (2.9)$$

Cuando dos partes de materia se acercan lo suficiente como para que exista un pequeño solape entre sus funciones de onda, los valores de s decrecen en esta región y el valor de n crece. La parte dependiente del gradiente de E_X se hace típicamente más negativa cuando n aumenta, de forma que el solapamiento tiende a producir enlace. Esto debe ser anulado por la dependencia con s , ya que esa parte del gradiente también se debe hacer más negativa donde s aumenta, lo que implica un efecto anti-enlazante desde los valores más pequeños de s en la

región de solape [61]. Sin embargo, algunos funcionales fallan, cuando s es muy grande, y su intercambio no aumenta al incrementar s , produciendo enlace. El funcional *revPBE* [39], satura este efecto para valores suficientemente grandes de s , haciendo la atracción despreciable (Fig. 2 de [61]). Con esta elección se busca asegurar que cualquier enlace que aparezca en la zona de interés de la interacción de van der Waals venga exclusivamente de la correlación.

Se puede dividir la correlación en dos contribuciones, local y no local,

$$E_{XC}[n] = E_X[n] + E_C[n] = E_X + E_C^0[n] + E_C^{nl}[n] \quad (2.10)$$

donde E_X es el término de intercambio y E_C^{nl} se define para que incluya las fuerzas de largo alcance. El primer término de correlación se puede aproximar con la *LDA*, argumentando que una vez separadas las fuerzas de largo alcance esta debería ser mucho más precisa. Así lo hacen los autores del funcional, aunque en posteriores trabajos [61] incluyen correcciones de gradiente. El segundo término es no local en la densidad y debe ser cero en el límite de un sistema homogéneo. Además, es mucho más pequeño que la parte local tanto en magnitud como en sensibilidad posicional. La expresión más general de este término es

$$E_C^{nl} = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n(\vec{r}) \phi(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}'), \quad (2.11)$$

donde $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$ es una función general dada dependiente de $\vec{r} - \vec{r}'$ y de las densidades en las vecindades de \vec{r} y \vec{r}' .

En la obtención del núcleo $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$ de la integral 2.11 se parte de la conexión adiabática [62–64], introduciendo una constante de integración de acoplamiento, λ . Para un sistema real, descrito por un hamiltoniano \hat{H} y una densidad electrónica $n(r)$, se puede definir un hamiltoniano escalado \hat{H}_λ donde las interacciones electrónicas están escaladas por la constante de acoplamiento λ , que puede tomar valores $0 < \lambda < 1$

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \lambda \hat{U} + \hat{V}_\lambda \quad (2.12)$$

de tal forma que para $\lambda = 1$ tenemos el sistema real, completamente interactuante, y para $\lambda = 0$ tenemos un sistema no interactuante. En la energía potencial \hat{V}_λ , el potencial es elegido como la del sistema auxiliar en la teoría de *Kohn-Sham*, de tal forma que la densidad del sistema, n , sea la misma para todos los valores de λ .

Asi, [61,62]

$$E_C^{nl} = \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \text{tr}[\ln(1 - V\tilde{\chi}) - \ln\epsilon] \quad (2.13)$$

donde ϵ es la función dieléctrica apropiadamente aproximada y u la frecuencia imaginaria. V es el potencial coulombiano de interacción electrónica, $\tilde{\chi}$ la función respuesta densidad-densidad (variación de la densidad en \vec{r} debido al potencial existente en \vec{r}') al potencial eléctrico completo, donde han sido omitidas de excitaciones de fragmentos muy lejanos. Esto se denomina aproximación de potencial completo, *FPA* (de su sigla en inglés, *Full Potential Approximation*) [61]. La función dieléctrica se toma dentro de la aproximación de polo-único y la posición del polo se escala en λ para dar, de forma localmente exacta, la energía del estado fundamental del gas de electrones.

El núcleo de la integral 2.11, $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$, depende de \vec{r} y \vec{r}' únicamente a través de dos funciones d y d'

$$d(\vec{r}, \vec{r}') = |\vec{r} - \vec{r}'| q_0(\vec{r}) \quad (2.14)$$

$$d'(\vec{r}, \vec{r}') = |\vec{r} - \vec{r}'| q_0(\vec{r}') \quad (2.15)$$

donde $q_0[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]$ es una función universal evaluada en \vec{r} y \vec{r}' y cuya expresión es CITA

$$q_0(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{3} \epsilon_{XC}^{LDA} n(\vec{r}) - \frac{Z_{ab}}{9} s^2(\vec{r}) k_F(\vec{r}) \quad (2.16)$$

$$k_F^3(\vec{r}) = 3\pi^2 n(\vec{r}), \quad s(\vec{r}) = \frac{\nabla n(\vec{r})}{2k_F(\vec{r})n(\vec{r})}, \quad Z_{ab} = -0,8491 \quad (2.17)$$

Una explicación detallada del funcional se puede encontrar en los citados [54,56,60,61].

2.3 Resultados del Funcional vdW-DF

Un gran número de los estudios realizados con el funcional vdW-DF durante los años posteriores a su publicación se centraron en moléculas pequeñas.

Los resultados sobre dímeros de argón y kriptón comparan directamente con experimentos. La Fig. 2.1 [54] muestra las virtudes y los defectos del funcional. Se observa la importancia y la mejora en la descripción de la energía de interacción con este funcional al comparar con las aproximaciones semi-locales. En este cálculo la densidad electrónica usada para evaluar el funcional *vdW-DF* es convergida con un *GGA*. Comparando con resultados experimentales, se observa que para sistemas muy localizados la descripción no es totalmente satisfactoria. Esto puede explicarse debido a que *vdW-DF* está basado en resultados *many-body* del gas de electrones y por tanto ha de mostrarse más eficaz a la hora de describir estados electrónicos extendidos.

Otros sistemas moleculares como dímeros de benceno [65], hidrocarburos aromáticos policíclicos *PAH* (de su sigla en inglés, *Polycyclic aromatic hydrocarbons*) [66] y pares de núcleo-bases de ADN y ARN [67] han sido calculados dando resultados satisfactorios. La Tabla 2.1 muestra una recopilación de alguno de los dímeros calculados tanto con la primera versión como con la autoconsistente. En ella se comparan los resultados con cálculos usando *coupled-cluster* de química cuántica con excitaciones individuales, dobles y triples tratadas con teoría de perturbaciones, *CCSD(T)*.

El grafito es el ejemplo académico de sólido de van der Waals. La aplicación de este funcional sobre este material muestra una distancia entre capas de 3.60 Å, ligeramente mayor a la experimental, 3.35 Å, y energías de interacción cercanas a extrapolaciones de datos experimentales [68]. *Zimbaras et al* [69] calculan una energía de exfoliación de la última capa de grafito, obteniendo un acuerdo total con datos experimentales [70]. La estructura cristalina y la energía de cohesión del polietileno han sido determinadas [71], poniendo de manifiesto la sobreestimación de la energía de enlace que tanto *LDA* como *GGA* mostraban [72]. El acuerdo con el experimento es también total para la distancia entre paredes en cristales de nanotubos de carbono [73].

Las referencias explicadas en los párrafos anteriores reflejan el buen acuerdo entre experimento y funcional *vdW-DF*. Sin embargo, todos estos sistemas tienen en común un reducido número de átomos. El cálculo de la correlación no local, ec. 2.11, implica una integral doble en el espacio. Además, el integrando

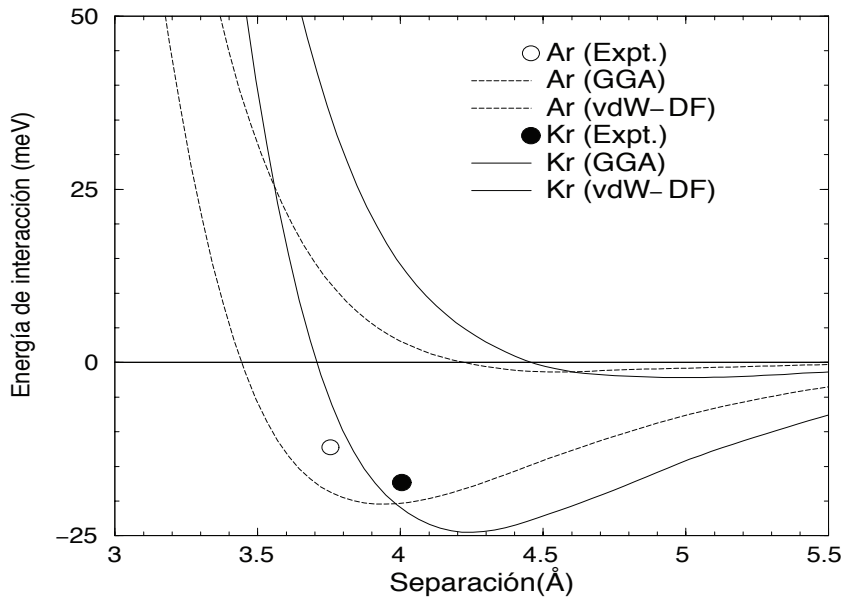


Figura 2.1 – Energía de interacción frente a la distancia de separación para dímeros de argón y kriptón, líneas discontinuas y continuas, respectivamente. Los cálculos están realizados en las aproximaciones GGA y textitvdw-DF usado como un post-GGA [54].

$n(\vec{r}) \phi(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}')$ decae como r^{-6} , lo que implica radios de corte para el intercambio grandes. Estas dos características elevan el número de puntos de integración y consecuentemente hacen que la evaluación directa del funcional vdW-DF tenga un coste computacional mucho más alto que LDA o GGA. La implementación eficiente presentada en el capítulo 3 de esta Tesis [76] elimina esta limitación y ha abierto la puerta a estudios con sistemas mucho más grandes, donde conviven diferentes interacciones y donde las fuerzas de van der Waals adquieren una importancia cuantitativa [77–79].

	vdW-DF	QC		vdW-DF	QC
C ₆ H ₆ - C ₆ H ₆ sand ^[65]	-2.37	-1.81	C ₆ H ₆ - C ₆ H ₅ CH ₃ sand ^[74]	-2.95	-2.27
C ₆ H ₆ - C ₆ H ₆ en T ^[65]	-2.28	-2.74	C ₆ H ₆ - C ₆ H ₅ CH ₃ en T ₁ ^[74]	-2.27	-2.55
C ₆ H ₆ - C ₆ H ₅ F sand ^[74]	-2.85	-2.29	C ₆ H ₆ - C ₆ H ₅ CH ₃ en T ₂ ^[74]	-2.62	-2.95
C ₆ H ₆ - C ₆ H ₅ F en T ₁ ^[74]	-2.46	-2.77	C ₆ H ₆ - H ₂ O ^[67]	-2.72	-3.28
C ₆ H ₆ - C ₆ H ₅ F en T ₂ ^[74]	-2.23	-2.38	C ₆ H ₆ - CH ₄ ^[67]	-1.57	-1.50
C ₆ H ₆ - C ₆ H ₅ OH sand ^[74]	-2.79	-2.17	C ₆ H ₆ - CHF ₃ ^[75]	-3.73	-4.20
C ₆ H ₆ - C ₆ H ₅ OH en T ₁ ^[74]	-2.28	-2.58	C ₆ H ₆ - CHCl ₃ ^[75]	-5.11	-5.60
C ₆ H ₆ - C ₆ H ₅ OH en T ₂ ^[74]	-2.41	-2.67	C ₈ H ₇ N - CH ₄ ^[75]	-1.81	-1.57
C ₆ H ₆ - C ₆ H ₅ CN sand ^[74]	-3.68	-3.05	A - T WC ^[67]	-15.20	-16.37
C ₆ H ₆ - C ₆ H ₅ CN en T ₁ ^[74]	-2.86	-3.25	A - T stack ^[67]	-9.55	-12.23
C ₆ H ₆ - C ₆ H ₅ CN en T ₂ ^[74]	-2.01	-2.20	U - U ^[67]	-7.03	-10.12

Tabla 2.1 – Energía de interacción en kcal/mol de diferentes dímeros, usando el funcional vdW-DF en su versión original en las referencias [65, 74] y en su versión autoconsistente en [67, 75]. Se comparan con cálculos de química cuántica, coupled-cluster con excitaciones individuales, dobles y triples tratadas con teoría de perturbaciones, CCSD(T). “sand” se refiere a la configuración en sandwich, mientras que T₁ y T₂ se refiere a cuál de las dos moléculas está en posición horizontal y vertical.

Bibliografía

- [1] *Nobel Lectures in Physics 1901-1921*, volumen I de *Nobel Lectures*, World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 1998.
- [2] J.Ñ. ISRAELACHVILI, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press Inc., 1991.
- [3] H. C. HAMAKER, The London – van der Waals attraction between spherical particles, *Physica* **4**, 1058–1072 (1937).
- [4] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU, y F. LALOË, *Quantum Mechanics*, volumen 4, John Wiley & Sons, 1977.
- [5] W. HEISENBERG, Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik (On the Perceptual Content of Quantum Theoretical Kinematics and Mechanics), *Zeitschrift für Physik* **43**, 172–198 (1927).
- [6] H. B. G. CASIMIR, On the attraction between two perfectly conducting plates, *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences* **51**, 793–795 (1948).
- [7] M. PLANCK, On the Law of Distribution of Energy in the Normal Spectrum, *Annalen der Physik* **4**, 553 (1901).
- [8] H. B. G. CASIMIR y D. POLDER, The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces, *Physical Review* **73**, 360–372 (1948).

-
- [9] E. M. LIFSHITZ, The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces, *Soviet Physics JETP* **2**, 73 (1956).
- [10] I. E. DZIALOSHINSKII, E. M. LIFSHITZ, y L. P. PITAEVSKII, General Theory of van der Waal's Forces, *Soviet Physics Uspekhi* **73**, 153 (1961).
- [11] E. R. JOHNSON, I. D. MACKIE, y A. G. DiLABIO, Dispersion interactions in density-functional theory, *Journal of Physical Organic Chemistry* **22**, 1127–1135 (2009).
- [12] V. R. COOPER, L. KONG, y D. C. LANGRETH, Computing dispersion interactions in density functional theory, *Physics Procedia* **3**, 1417 – 1430 (2010), Proceedings of the 22th Workshop on Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics (CSP 2009).
- [13] D. PINES y D. BOHM, A Collective Description of Electron Interactions: II. Collective vs Individual Particle Aspects of the Interactions, *Physical Review* **85**, 338–353 (1952).
- [14] D. LU, Y. LI, D. ROCCA, y G. GALLI, Ab initio Calculation of van der Waals Bonded Molecular Crystals, *Physical Review Letters* **102**, 206411 (2009).
- [15] J. F. DOBSON, A. WHITE, y A. RUBIO, Asymptotics of the dispersion interaction: Analytic benchmarks for van der Waals energy functionals, *Physical Review Letters* **96**, 073201 (2006).
- [16] M. ROHLFING y T. BREDOW, Binding Energy of Adsorbates on a Noble-Metal Surface: Exchange and Correlation Effects, *Physical Review Letters* **101**, 266106 (2008).
- [17] P. L. SILVESTRELLI, Van der Waals interactions in DFT made easy by Wannier functions, *Physical Review Letters* **100**, 053002 (2008).
- [18] N. MARZARI y D. VANDERBILT, Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands, *Physical Review B* **56**, 12847–12865 (1997).
- [19] P. L. SILVESTRELLI, N. MARZARI, D. VANDERBILT, y M. PARRINELLO, Maximally-localized Wannier functions for disordered systems: Application to amorphous silicon, *Solid State Communications* **107**, 7–11 (1998).
- [20] B. JEZIORSKI, R. MOSZYNSKI, y K. SZALEWICZ, Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes, *Chemical Reviews* **94**, 1887–1930 (1994).
- [21] A. J. MISQUITTA, B. JEZIORSKI, y K. SZALEWICZ, Dispersion energy from density-functional theory description of monomers, *Physical Review Letters* **91**, 033201 (2003).
- [22] R. PODESZWA, B. M. RICE, y K. SZALEWICZ, Predicting structure of molecular crystals from first principles, *Physical Review Letters* **101**, 115503 (2008).
- [23] A. TKATCHENKO y M. SCHEFFLER, Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data, *Physical Review Letters* **102**, 073005 (2009).
- [24] P. HOHENBERG y W. KOHN, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- [25] W. KOHM y L. J. SHAM, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review* **140**, 1133 (1965).
- [26] R. M. MARTINS, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, 2004.
- [27] J. KOHANOFF, *Electronic structure calculations for solid and molecules, theory and computational methods*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, primera edición, 2006.

- [28] X. WU, M. C. VARGAS, S. NAYAK, V. LOTRICH, y G. SCHOLES, Towards extending the applicability of density functional theory to weakly bound systems, *The Journal of Chemical Physics* **115**, 8748–8757 (2001).
- [29] S. GRIMME, Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections, *Journal of Computational Chemistry* **25**, 1463–1473.
- [30] S. GRIMME, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *Journal of Computational Chemistry* **27**, 1787–1799.
- [31] U. ZIMMERLI, M. PARRINELLO, y P. KOUMOUTSAKOS, Dispersion corrections to density functionals for water aromatic interactions, *Journal of Chemical Physics* **120**, 2693–2699 (2004).
- [32] Q. WU y W. T. YANG, Empirical correction to density functional theory for van der Waals interactions, *Journal of Chemical Physics* **116**, 515–524 (2002).
- [33] F. ORTMANN, F. BECHSTEDT, y W. G. SCHMIDT., Semiempirical van der Waals correction to the density functional description of solids and molecular structures, *Physical Review B* **73**, 205101 (2006).
- [34] X. WU, M. C. VARGAS, S. NAYAK, V. LOTRICH, y G. SCHOLES, Towards extending the applicability of density functional theory to weakly bound systems, *Journal of Chemical Physics* **115**, 8748–8757 (2001).
- [35] B. AXILROD y E. TELLER, Interaction of the van der Waals type between three atoms, *Journal of Chemical Physics* **11**, 299–300 (1943).
- [36] P. J. LEONARD y J. A. BARKER, *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1975.
- [37] A. TKATCHENKO y O. A. VON LILIENFELD, Popular Kohn-Sham density functionals strongly overestimate many-body interactions in van der Waals systems, *Phys. Rev. B* **78**, 045116 (2008).
- [38] J. P. PERDEW, K. BURKE, y M. ERNZERHOF, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- [39] Y. ZHANG y W. YANG, Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 890 (1998).
- [40] J. TAO, J. P. PERDEW, V. N. STAROVEROV, y G. E. SCUSERIA, Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [41] J. PERDEW, M. ERNZERHOF, y K. BURKE, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *Journal of Chemical Physics* **105**, 9982–9985 (1996).
- [42] M. ELSTNER, P. HOBZA, T. FRAUENHEIM, S. SUHAI, y E. KAXIRAS, Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs: A density-functional-theory based treatment, *The Journal of Chemical Physics* **114**, 5149–5155 (2001).
- [43] *Handbook of Chemistry and Physics*, Taylor and Francis Group, LLC, 2010.
- [44] X. CHU y A. DALGARNO, Linear response time-dependent density functional theory for van der Waals coefficients, *The Journal of Chemical Physics* **121**, 4083–4088 (2004).
- [45] Y. ANDERSSON y H. RYDBERG, Dispersion Coefficients for van der Waals Complexes, Including C 60 –C 60, *Physica Scripta* **60**, 211 (1999).

-
- [46] B. I. LUNDQVIST, Y. ANDERSSON, H. SHAO, S. CHAN, y D. C. LANGRETH, Density Functional Theory Including van der Waals Forces, *International Journal of Quantum Chemistry* **56**, 247–255 (1995).
- [47] Y. ANDERSSON, D. C. LANGRETH, y B. I. LUNDQVIST, van der Waals Interactions in Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 102–105 (1996).
- [48] J. F. DOBSON y B. P. DINTE, Constraint Satisfaction in Local and Gradient Susceptibility Approximations: Application to a van der Waals Density Functional, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1780–1783 (1996).
- [49] W. KOHN, Y. MEIR, y D. E. MAKAROV, van der Waals Energies in Density Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4153–4156 (1998).
- [50] J. DOBSON y J. WANG, Successful Test of a Seamless van der Waals Density Functional, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2123–2126 (1999).
- [51] H. RYDBERG, B. I. LUNDQVIST, D. C. LANGRETH, y M. DION, Tractable nonlocal correlation density functionals for flat surfaces and slabs, *Phys. Rev. B* **62**, 6997–7006 (2000).
- [52] K. RAPCEWICZ y N. W. ASHCROFT, Fluctuation attraction in condensed matter: A nonlocal functional approach, *Phys. Rev. B* **44**, 4032–4035 (1991).
- [53] H. RYDBERG, M. DION, N. JACOBSON, E. SCHRÖDER, P. HYLDGAARD, S. I. SIMAK, D. C. LANGRETH, y B. I. LUNDQVIST, Van der Waals Density Functional for Layered Structures, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 126402 (2003).
- [54] M. DION, H. RYDBERG, E. SCHRÖDER, D. C. LANGRETH, y B. I. LUNDQVIST, Van der Waals Density Functional for General Geometries, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246401 (2004).
- [55] R. P. FEYNMAN, Forces in Molecules, *Phys. Rev.* **56**, 340–343 (1939).
- [56] T. THONHAUSER, V. R. COOPER, S. LI, A. PUZDER, P. HYLDGAARD, y D. C. LANGRETH, Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond, *Phys. Rev. B* **76**, 125112 (2007).
- [57] O. A. VYDROV y T. V. VOORHIS, Nonlocal van der Waals Density Functional Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 063004 (2009).
- [58] O. A. VYDROV y T. V. VOORHIS, Improving the accuracy of the nonlocal van der Waals density functional with minimal empiricism, *The Journal of Chemical Physics* **130**, 104105 (2009).
- [59] O. A. VYDROV y T. V. VOORHIS, *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory: Nonlocal van der Waals density functionals based on local response models*, volumen 4, Springer-Verlag, 1977.
- [60] K. LEE, E. D. MURRAY, L. KONG, D. I. LUNDQVIST, y D. C. LANGRETH, Higher-accuracy van der Waals density functional, *Phys. Rev. B* **82**, 081101 (2010).
- [61] D. C. LANGRETH, M. DION, H. RYDBERG, E. SCHRODER, P. HYLDGAARD, y B. I. LUNDQVIST, Van der Waals density functional theory with applications, *International Journal of Quantum Chemistry* **101**, 599–610 (2005).
- [62] E. WIKBORG y J. E. INGLESFIELD, The exchange and correlation energy at a metal surface, *Solid State Communications* **16**, 335 – 339 (1975).
- [63] O. GUNNARSSON y B. I. LUNDQVIST, Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism, *Phys. Rev. B* **13**, 4274–4298 (1976).

- [64] J. M. SEMINARIO, *Theoretical and Computational Chemistry: Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, volumen 4, Elsevier Science B. V. Press Inc., 1996.
- [65] A. PUZDER, M. DION, y D. C. LANGRETH, Binding energies in benzene dimers: Nonlocal density functional calculations, *The Journal of Chemical Physics* **124**, 164105 (2006).
- [66] D. C. LANGRETH, B. I. LUNDQVIST, S. D. CHAKAROVA-KÄCK, V. R. COOPER, M. DION, P. HYLDGAARD, A. KELKKANEN, J. KLEIS, L. KONG, S. LI, P. G. MOSES, E. MURRAY, A. PUZDER, H. RYDBERG, E. SCHRÖDER, y T. THONHAUSER, A density functional for sparse matter, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 084203 (2009).
- [67] V. R. COOPER, T. THONHAUSER, y D. C. LANGRETH, An application of the van der Waals density functional: Hydrogen bonding and stacking interactions between nucleobases, *The Journal of Chemical Physics* **128**, 204102 (2008).
- [68] S. D. CHAKAROVA-KÄCK, E. SCHRÖDER, B. I. LUNDQVIST, y D. C. LANGRETH, Application of van der Waals Density Functional to an Extended System: Adsorption of Benzene and Naphthalene on Graphite, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 146107 (2006).
- [69] E. ZIAMBARAS, J. KLEIS, E. SCHRÖDER, y P. HYLDGAARD, Potassium intercalation in graphite: A van der Waals density-functional study, *Phys. Rev. B* **76**, 155425 (2007).
- [70] R. ZACHARIA, H. ULBRICHT, y T. HERTEL, Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons, *Phys. Rev. B* **69**, 155406 (2004).
- [71] J. KLEIS, B. I. LUNDQVIST, D. C. LANGRETH, y E. SCHRÖDER, Towards a working density-functional theory for polymers: First-principles determination of the polyethylene crystal structure, *Phys. Rev. B* **76**, 100201 (2007).
- [72] M. S. MIAO, M.-L. ZHANG, V. E. V. DOREN, C. V. ALSENOY, y J. L. MARTINS, Density functional calculations on the structure of crystalline polyethylene under high pressures, *The Journal of Chemical Physics* **115**, 11317–11324 (2001).
- [73] J. KLEIS, E. SCHRÖDER, y P. HYLDGAARD, Nature and strength of bonding in a crystal of semiconducting nanotubes: van der Waals density functional calculations and analytical results, *Phys. Rev. B* **77**, 205422 (2008).
- [74] T. THONHAUSER, A. PUZDER, y D. C. LANGRETH, Interaction energies of monosubstituted benzene dimers via nonlocal density functional theory, *The Journal of Chemical Physics* **124**, 164106 (2006).
- [75] J. HOOPER, V. R. COOPER, T. THONHAUSER, N. A. ROMERO, F. ZERILLI, y D. C. LANGRETH, Predicting C-H/ π interactions with nonlocal density functional theory, *ChemPhysChem* **9**, 891–895 (2008).
- [76] G. ROMÁN-PÉREZ y J. M. SOLER, Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 096102 (2009).
- [77] L. KONG, G. ROMÁN-PÉREZ, J. M. SOLER, y D. C. LANGRETH, Energetics and Dynamics of H_2 Adsorbed in a Nanoporous Material at Low Temperature, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 096103 (2009).
- [78] A. M. WALKER, B. CIVALLERI, B. SLATER, C. MELLOT-DRAZNIKS, F. CORA, C. M. ZICOVICH-WILSON, G. ROMAN-PEREZ, J. M. SOLER, y J. D. GALE, Flexibility in a Metal-Organic Framework Material Controlled by Weak Dispersion Forces: The Bistability of MIL-53(Al), *Angewandte Chemie-International Edition* **49**, 7501–7503 (2010).

- I
-
- [79] G. ROMÁN-PÉREZ, M. MOAIED, J. M. SOLER, y F. YNDURAIN, Stability, Adsorption, and Diffusion of CH_4 , CO_2 , and H_2 in Clathrate Hydrates, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 145901 (2010).

UNA EVOLUCION: IMPLEMENTACION EFICIENTE DE LA FUERZA DE VAN DER WAALS EN DFT

3.1 Motivación

En el capítulo anterior se presentó una breve introducción a las fuerzas de van der Waals donde se reseñan algunos de los métodos teóricos para incluir estas interacciones en la descripción de sistemas atómicos y moleculares, dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad, *DFT*. En particular, se hace especial hincapié en el funcional propuesto por *Dion et al.* [1, 2], vdW-DF, que incluye la contribución de las interacciones de van der Waals a la energía de intercambio-correlación¹, expresando la energía de correlación no local como una integral doble en el espacio. La evaluación de esta integral escala como $O(N^2)$, siendo N el número de partículas, lo que en la práctica representa tiempos de computación inaccesibles para sistemas medianos y grandes. Sirvan como ejemplos los trabajos realizados por los grupos que desarrollaron el funcional, en los años posteriores a su publicación, donde se estudiaban sistemas moleculares pequeños y sistemas condensados, en los que el número máximo de átomos

¹Estrictamente, esta contribución se incluye en el término de correlación, usando el intercambio de la aproximación de gradientes generalizados, *GGA*

estaba en torno a 50 (dímeros moleculares, hidrocarburos aromáticos policíclicos, cristales de nanotubos, polietileno cristalino o pares de núcleobases [3–9]). Aunque obvio, es importante resaltar que las interacciones dispersivas toman relevancia sobre las propiedades de sistemas en los que existen regiones donde las interacciones dominantes a pequeñas distancias son despreciables, sistemas extendidos o de baja densidad. También es oportuno reseñar que sistemas con un número de átomos pequeño son accesibles mediante otros acercamientos *ab initio*, si bien más caros computacionalmente, más precisos (MP-2,CCSD(T)).

La propuesta de implementación del funcional vdW-DF que se presenta en éste capítulo, tiene como objeto hacer accesible el uso de éste funcional en sistemas grandes. Esto pasa indefectiblemente por rebajar el número de operaciones necesarias para evaluar el potencial autoconsistente, la energía y las fuerzas atómicas. Se consigue a través de la factorización del núcleo en la integral doble para la energía de correlación no local y el uso de transformadas rápidas de Fourier. Mediante estas técnicas, el escalamiento con el número de átomos del sistema se reduce a $O(N \log N)$, lo que implica una fracción pequeña del coste computacional total, para sistemas medianos y grandes, y una drástica reducción, respecto a $O(N^2)$, respecto a la evaluación directa de la integral.

3.2 Tratamiento Eficiente para un Funcional de la Densidad van der Waals

La propuesta de *Dion et al.* es un funcional universal de la energía de intercambio-correlación en función de la densidad electrónica, $n(\vec{r})$, que se expresa como

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = E_x^{GGA}[n(\vec{r})] + E_c^{LDA}[n(\vec{r})] + E_c^{nl}[n(\vec{r})] \quad (3.1)$$

donde la energía de intercambio E_x^{GGA} viene descrita por la *GGA*, en su parametrización *revPBE* [10] y la energía de correlación se describe como la suma de un término local E_c^{LDA} , descrito en la aproximación de densidad local, *LDA*,

y uno no local E_c^{nl} dado por

$$E_c^{nl}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \phi(q_1, q_2, r_{12}) \quad (3.2)$$

donde $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, y q_1, q_2 son el valor de una función universal de la densidad electrónica y de su gradiente, $q_0[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|]$, evaluada en \vec{r}_1 y \vec{r}_2 , respectivamente. El núcleo de la integral, ϕ , posee una expresión precisa y universal, que puede expresarse en función de solo dos variables, que a su vez dependen de las evaluaciones de q_0 y de la distancia entre puntos, $d_1 = q_1 r_{12}$ y $d_2 = q_2 r_{12}$, y por tanto puede ser expresada en función de estos valores. La forma del núcleo debe cumplir dos requisitos:

- i) La energía de correlación no local debe ser estrictamente cero para un sistema de densidad electrónica constante. En lugar de las variables d_1 y d_2 , puede usarse su suma y diferencia, $d_1 = D(1 + \delta)$ y $d_2 = D(1 - \delta)$, de lo que se obtiene,

$$D = \frac{q_1 + q_2}{2} r_{12} \quad \delta = \frac{q_1 - q_2}{q_1 + q_2} \quad (3.3)$$

donde la δ se hace 0 para densidad constante

- ii) La interacción entre dos moléculas tiene el comportamiento asintótico correcto para largas distancias, r_{12}^{-6} .

Factorización

Si se observa el integrando de E_c^{nl} , para valores fijos de q_α , con $\alpha = 1, 2$, independientes de \vec{r}_1 y \vec{r}_2 , se tiene una convolución, que puede ser evaluada mediante métodos de Fourier. El paso clave consiste en desarrollar el núcleo ϕ como

$$\phi(q_1, q_2, r_{12}) \simeq \sum_{\alpha, \beta} \phi(q_\alpha, q_\beta, r_{12}) p_\alpha(q_1) p_\beta(q_2) \quad (3.4)$$

donde q_α son los valores fijados, elegidos para obtener una buena interpolación de la función ϕ . Esta factorización puede ser realizada de una forma sistemática.

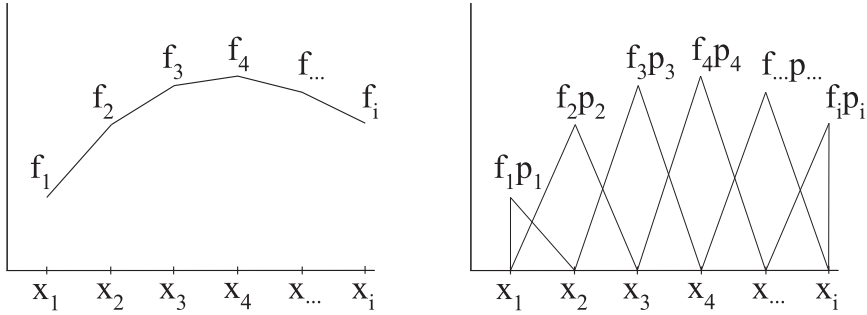


Figura 3.1 – Factorización lineal de una función $f(x) \approx \sum_i f_i p_i(x)$.

Como punto de partida, se puede considerar la interpolación de una función $f(x)$ usando un esquema lineal, ver Fig. 3.1, de la misma forma que en los métodos de Lagrange, Fourier o splines,

$$f(x) \approx \sum_{\alpha} f_{\alpha} p_{\alpha}(x) \quad (3.5)$$

donde $f_{\alpha} = f(x_{\alpha})$ y $p_{\alpha}(x)$ es la función resultante de la interpolación de los valores de $f_{\alpha} = \delta_{\alpha\beta}$. En la interpolación de Lagrange se usan polinomios de un grado dado, mientras que en la interpolación de Fourier se usa la forma $\sin[\pi(x - x_{\alpha})/\Delta x] / [\pi(x - x_{\alpha})/\Delta x]$. En este caso se usan splines cúbicos, en los que los $p_{\alpha}(x)$ son una sucesión de polinomios cúbicos para cada intervalo $[x_{\beta}, x_{\beta+1}]$, de forma que sus valores coinciden, así como su primera y segunda derivada, para cada x_{β} . Los p_{α} dependen del método escogido y del número de puntos de interpolación que se tomen; sin embargo, no dependen de la función que se desea interpolar. Si ahora se piensa en una función en dos dimensiones, típicamente se interpola primero en una de las variables y luego en la otra,

$$\begin{aligned} f(x, y) &\approx \sum_{\beta} f(x, y_{\beta}) p_{\beta}(y) \\ &\approx \sum_{\beta} \left(\sum_{\alpha} f(x_{\alpha}, y_{\beta}) p_{\alpha}(x) \right) p_{\beta}(y) \\ &= \sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta} p_{\alpha}(x) p_{\beta}(y) \end{aligned} \quad (3.6)$$

De esta forma, la interpolación conduce directamente a una expansión en términos de funciones factorizadas de x e y . Volviendo a la ec. 3.4, la función ϕ es una función de tres variables interpolada en sus dos primeras variables, q_1 y q_2 , con la salvedad de que los puntos de interpolación de q_α deben ser apropiados para todos los valores de la tercera variable, r_{12} . La ec. 3.4 se escribe como

$$\phi(q_1, q_2, r_{12}) \simeq \sum_{\alpha, \beta} \phi_{\alpha, \beta}(r_{12}) p_\alpha(q_1) p_\beta(q_2) \quad (3.7)$$

La variable r_{12} actúa como un factor de escala inverso, de forma que incrementando r_{12} se contrae ϕ como función de q_1 y q_2 , sin cambiar su forma. Este hecho sugiere un mallado de muestreo logarítmico para los puntos de interpolación q_α , en el que el espaciado del intervalo ($q_{\alpha+1} - q_\alpha$) sea $\lambda(q_\alpha - q_{\alpha-1})$, con $\lambda < 1$. La dependencia r_{12}^{-6} también sugiere un mallado no uniforme por el comportamiento asintótico suave que supone para largas distancias. Desde un punto de vista práctico, con las pruebas realizadas, se encontró que 20-30 puntos de interpolación q_α son suficientes para una descripción precisa de la función ϕ , tomados hasta un determinado radio de corte, q_c . A partir de ese radio de corte, la función original $q_0[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|]$ se satura artificialmente y se expresa como

$$q_0^{sat}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] = h \left[q_0 \left(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})| \right), q_c \right] \quad (3.8)$$

donde $h(x, x_c)$ es una función suave construida para que $h(x, x_c) \simeq x$ cuando $x < x_c$ y $h(x, x_c) \rightarrow x_c$ cuando $x \rightarrow \infty$, con la forma funcional

$$h(x, x_c) = x_c \left[1 - \exp \left(- \sum_{m=1}^{m_c} \frac{(x/x_c)^m}{m} \right) \right] \quad (3.9)$$

con $m_c \sim 12$ y $q_c \sim 5$ a.u..

Esta saturación artificial se puede realizar debido a que valores altos de q_0 solo se obtienen bien para densidad electrónica muy alta, bien para un valor del cociente $|\nabla n|/n$ muy alto. El primer caso corresponde a zonas cercanas al núcleo atómico, en las que la contribución de E_c^{nl} es despreciable frente a los otros términos de la energía de intercambio-correlación. El segundo supuesto, corresponde a las colas de la densidad electrónica, donde la E_c^{nl} también se hace despreciable; en este caso, debido a que $n(\vec{r})$, necesariamente pequeña, entra en el integrando de la energía de correlación no local, ec. 3.2.

Divergencia del núcleo

El núcleo de la integral de la ec. 3.2, $\phi(d_1, d_2)$, presenta una dificultad añadida, ya que aparece una divergencia logarítmica cuando $d_1, d_2 \rightarrow 0$. Esto implica que no puede ser interpolada en la forma actual y hay que introducir una forma modificada que pueda ser interpolada y que será la que se usará en el tratamiento posterior. Así, definimos una ϕ_s “suave” con la forma

$$\phi_s(d_1, d_2) = \begin{cases} \phi_0 + \phi_2 d^2 + \phi_4 d^4 & \text{si } d < d_s \\ \phi(d_1, d_2) & \text{cualquier otro caso} \end{cases} \quad (3.10)$$

donde $d = \sqrt{d_1^2 + d_2^2}$. d_s es un parámetro fijo, y ϕ_0 , ϕ_2 y ϕ_4 , son elegidos, en función de d^2/d_1 , para que ϕ_s y ϕ coincidan en valor y pendiente en $d = d_s$. Esta modificación del integrando conduce a un cambio en la energía de correlación no local. Para corregir dicho cambio se usa aproximación de densidad constante de la forma

$$\Delta E_c^{nl} = \int d^3\vec{r} \, n(\vec{r}) \, \Delta \epsilon_c^{nl}(\vec{r}) \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon_c^{nl}(\vec{r}) &= \frac{n(\vec{r})}{2} \int_0^\infty 4\pi r'^2 dr' [\phi(q, q, r') - \phi_s(q, q, r')] \\ &= \frac{n(\vec{r})}{2q^3} \int_0^{d_s} 4\pi d^2 dd [\phi(d, d) - \phi_s(d, d)] \end{aligned} \quad (3.12)$$

con $q = q_0^{sat}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|]$, donde se ha realizado el cambio de variable $d = qr$. Para realizar la evaluación de ΔE_c^{nl} y su derivada se usa el mismo método que para los términos semilocales de la ec. 3.1, que se presenta en *Balbas et al*² [11].

Conocida la forma de evaluar el núcleo se sustituye su expresión, en la forma de la ec. 3.4, en la integral de la energía de correlación no local (ec. 3.2),

²En este trabajo se describe un método para el cálculo de la contribución a la energía total de intercambio-correlación en la GGA. En él se aproxima la E_{xc} por su integral en una malla de espacio real y después se evalúa su derivada parcial con respecto a la densidad electrónica en los puntos de la malla. Se evita así utilizar las expresiones analíticas para las derivadas funcionales de $E_{xc}(n(\vec{r}))$.

obteniéndose

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \iint d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) p_\alpha [q_0^{sat}(n(\vec{r}_1), |\nabla n(\vec{r}_1)|)] p_\beta [q_0^{sat}(n(\vec{r}_2), |\nabla n(\vec{r}_2)|)] \phi_{\alpha\beta}(r_{12}) \quad (3.13)$$

Para simplificar esta integral llamamos

$$\theta_\alpha(\vec{r}_1) = n(\vec{r}_1) p_\alpha [q_0^{sat}(n(\vec{r}_1), |\nabla n(\vec{r}_1)|)] \quad \text{y} \quad \theta_\beta(\vec{r}_2) = n(\vec{r}_2) p_\beta [q_0^{sat}(n(\vec{r}_2), |\nabla n(\vec{r}_2)|)]$$

con lo que queda

$$\begin{aligned} E_c^{nl} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \iint d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \theta_\alpha(\vec{r}_1) \theta_\beta(\vec{r}_2) \phi_{\alpha\beta}(r_{12}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \int d^3\vec{k} \theta_\alpha(\vec{k}) \theta_\beta(\vec{k}) \phi_{\alpha\beta}(k) \end{aligned} \quad (3.14)$$

donde $\theta_\alpha(\vec{k})$ y $\theta_\beta(\vec{k})$ son las transformadas Fourier de las anteriores y, de la misma forma, $\phi_{\alpha\beta}(k)$ es la transformada Fourier de $\phi_{\alpha\beta}(r) \equiv \phi(q_\alpha, q_\beta, r)$. Puede ser calculada en coordenadas esféricas y almacenada en una fina red radial de puntos k para su conveniente interpolación.

Con este método, la parte computacionalmente más costosa pasa a ser la transformada rápida de Fourier de las N_α funciones $\theta_\alpha(\vec{r})$, que tienen un coste moderado en los cálculos típicos del funcional de la densidad.

Evaluación de las fuerzas atómicas

La evaluación de las fuerzas atómicas requiere del teorema de Hellmann-Feynman, que puede usarse solo si el funcional completo de la energía es minimizado autoconsistentemente. En particular, esto requiere la parte no local del potencial de correlación, o lo que es lo mismo, la derivada funcional de la energía de correlación no local [12]. Para manipular la dependencia con el gradiente de la densidad electrónica de la función universal $q_0^{sat}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|]$, se utiliza la misma técnica que en el apartado anterior [11], aproximando las

integrales en el espacio como sumas en una red uniforme de puntos, y obteniendo los gradientes a través de diferencias finitas en esa misma red. Esto convierte la E_c^{nl} en una función ordinaria de la densidad electrónica en los puntos de la red \vec{r}_i , lo que permite cambiar las derivadas funcionales por derivadas parciales convencionales. Por tanto, en la ec. 3.14 las integrales pasan a ser sumas sobre índices, i y j , que recorren los puntos de la red,

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \Delta\Omega^2 \sum_{\alpha\beta} \sum_{ij} \theta_{\alpha i} \theta_{\beta j} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) \quad (3.15)$$

donde $\Delta\Omega$ es el volumen diferencial correspondiente a cada punto de la red. Las definiciones de $\theta_{\alpha i}$ son las mismas que antes, para la densidad n_i y su gradiente ∇n_i en el punto \vec{r}_i :

$$\theta_{\alpha i}(\vec{r}_i) = n_i(\vec{r}_i) p_{\alpha} \left[q_0^{sat}(n_i(\vec{r}_i), |\nabla n_i(\vec{r}_i)|) \right]$$

Los valores de q_{α} están fijados, lo que hace que $\phi_{\alpha\beta}(r_{ij})$ no dependa de la densidad electrónica. A partir de esta expresión y definiendo el potencial no local como

$$v_i^{nl} \equiv \frac{1}{\Delta\Omega} \frac{\partial E_c^{nl}}{\partial n_i} \quad (3.16)$$

se obtiene,

$$v_i^{nl} = \sum_{\alpha} \left(u_{\alpha i} \frac{\partial \theta_{\alpha i}}{\partial n_i} + \sum_j u_{\alpha j} \frac{\partial \theta_{\alpha j}}{\partial \nabla n_j} \frac{\partial \nabla n_j}{\partial n_i} \right) \quad (3.17)$$

Los gradientes han sido calculados como diferencias finitas en los puntos de la red en el espacio real, de forma que $\partial \nabla n_j / \partial n_j$ son coeficientes fijos en esta suma, que solo dependen de la geometría de la malla, \vec{r}_i , y que además son distintos de cero solo para pequeñas distancias r_{ij} . En la expresión se ha hecho la sustitución

$$u_{\alpha i} = \Delta\Omega \sum_{\beta} \sum_j \theta_{\beta j} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) \quad (3.18)$$

Esto es también una convolución que puede obtenerse de nuevo usando transformadas rápidas de Fourier, ya que

$$\int d^3 r_2 \theta_{\beta}(\vec{r}_2) \phi_{\alpha\beta}(r_{12}) = \int d^3 \vec{k} e^{i\vec{k}\vec{r}_1} \theta_{\beta}(\vec{k}) \phi_{\alpha\beta}(k). \quad (3.19)$$

La presencia potencial v_i^{nl} , ec. 3.17, no requiere ningún otro esfuerzo adicional, ya que su contribución pasa a formar parte, como cualquier otro término semi local, del potencial de intercambio-correlación, v_i^{xc} , y, por tanto, del potencial efectivo total.

Algoritmia

Se ha mostrado que el cálculo de un paso de autoconsistencia requiere de las N_α transformadas de Fourier que se mencionaban al final del apartado “Divergencia del núcleo”³ y de las N_α transformadas inversas que se usan aquí para el cálculo de las $u_\alpha(\vec{r})$. De esta forma, el coste computacional del método descrito recae en el cálculo de transformadas de Fourier, y sus inversas. El escalamiento “nominal” de la transformada discreta de Fourier con el número de puntos es $O(N^2)$. Sin embargo, se puede aprovechar la reducción de escalamiento que ofrece la transformada rápida de Fourier, FFT ⁴ (de su sigla en inglés *Fast Fourier Transform*), cuyo escalamiento es de $O(N \log N)$.

A continuación se muestra la algoritmia (en pseudocódigo) necesaria para un paso de autoconsistencia, explicitando las variables a buscar en cada momento:

do, para cada punto de la red de espacio real i

encontrar n_i y Δn_i

encontrar $q_i = q(n_i, \Delta n_i)$

encontrar $\theta_{\alpha i} = n_i p_\alpha(q_i) \forall \alpha$

end do

calcular la transformada Fourier $\theta_{\alpha i} \rightarrow \theta_{\alpha k} \forall \alpha$

do, para cada punto del espacio recíproco k

encontrar $u_{\alpha k} = \sum_\beta \phi_{\alpha\beta}(k) \theta_{\beta k} \forall \alpha$

³Para pasar de $\theta_\alpha(\vec{r})$ a $\theta_\alpha(\vec{k})$

⁴Algoritmo eficiente para el cálculo de la transformada de Fourier y su inversa, cuyo uso está ampliamente extendido en computación. Fue discutido por primera vez por *Cooley y Tukey* en 1965. Aunque existen muchos algoritmos, la idea central es dividir la transformada discreta de longitud N por dos transformadas de longitud menor N_1 y N_2 , junto con la multiplicación $O(N)$ de unas raíces complejas, y realizar este procedimiento de forma recursiva. Es por tanto, un algoritmo tipo “divide y vencerás” recursivo.

end do

calcular la Transformada Inversa de Fourier $u_{\alpha k} \rightarrow u_{\alpha i} \forall \alpha$

do, para cada punto de la red de espacio real i

encontrar $n_i, \nabla n_i$ y q_i

encontrar $\theta_{\alpha i}, \partial \theta_{\alpha i} / \partial n_i$ y $\partial \theta_{\alpha i} / \partial \nabla n_i \forall \alpha$

encontrar v_i

end do

Una característica destacable es que el método descrito acepta como punto de partida cualquier densidad electrónica, $n(\vec{r})$, definida en una malla de puntos \vec{r}_i del espacio real, para la cual devuelve una energía y un potencial de correlación no local, en la misma malla, que pasan a formar parte de las expresiones generales de la energía y del potencial. Destaca el hecho de que no haya ninguna mención a las funciones de base, lo que otorga al método universalidad y no limita su uso a métodos de orbitales atómicos (SIESTA). Otra característica importante es que no necesita la construcción de superceldas para su uso en sólidos.

3.3 Validación en Sistemas de Dímeros Moleculares

La metodología explicada para el cálculo eficiente de la energía de correlación no local del funcional *vdW-DF*, dentro del esquema *Kohn-Sham*, puede implementarse en diferentes códigos de cálculo de estructura electrónica y dinámica molecular. En esta sección se presentan resultados, obtenidos con SIESTA [13, 14], para validar la metodología comparando con los resultados obtenidos por los autores del funcional y ulteriores colaboradores [1, 4, 9, 15], donde se realiza la evaluación directa de la integral E_c^{nl} , ec. 3.1.

La interacción entre átomos de gases nobles, especies químicas con sus capas electrónicas completas, es el sistema perfecto para la primera validación. La Fig. 3.2 muestra la energía de interacción entre dos átomos de argón en función de la distancia que los separa. Las líneas continua y discontinua reproducen los

resultados de *Dion et al* [1] para la aproximación *GGA* en su parametrización revPBE y para el funcional *vdW-DF*, respectivamente. En símbolos, cuadrados para *GGA* y círculos para *vdW-DF*, se muestran los resultados obtenidos con la presente implementación. Se puede comprobar que el acuerdo es casi perfecto, achacando las pequeñas diferencias a las diferentes bases usadas para ambos resultados (los resultados de la referencia [1] fueron obtenidos con el código de ondas planas DACAPO). Se puede observar que el funcional, no la implementación, sobrestima la distancia de equilibrio del sistema respecto al experimento, que se representa mediante un círculo negro [16].

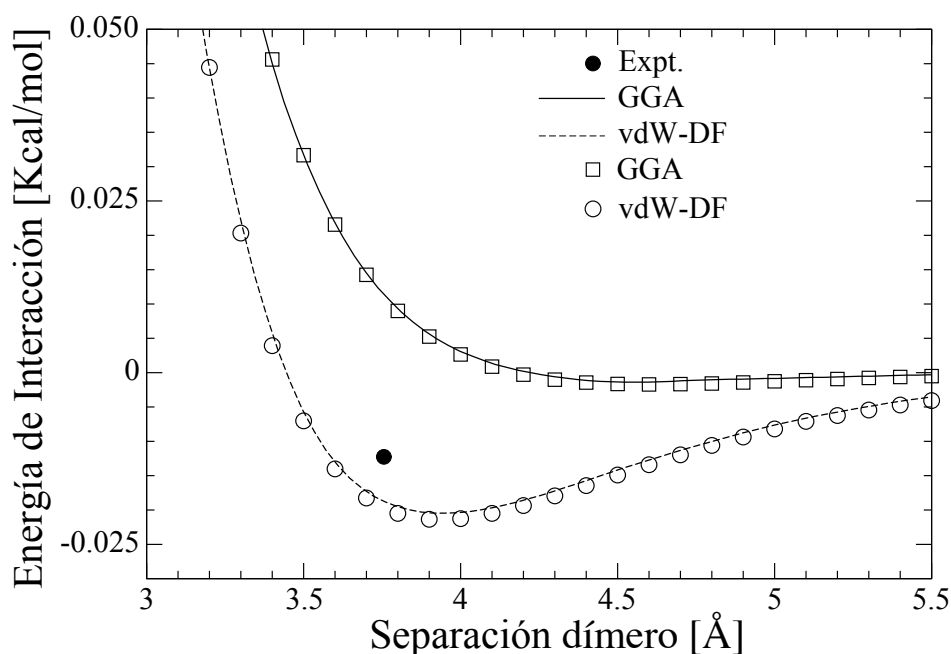


Figura 3.2 – Energía de interacción de un dímero de argón en función de la distancia de separación entre átomos. Las líneas muestran los resultados obtenidos por los autores del funcional [1], en continuo la *GGA* y en discontinuo *vdW-DF*. Los símbolos representan los resultados con la implementación explicada en este capítulo, cuadrados para *GGA* y círculos *vdW-DF*. Se muestra el valor de equilibrio experimental con un círculo negro [16].

En la Fig. 3.3 se representa de nuevo la energía de interacción frente a la distancia, en esta ocasión en un dímero de benceno, C_6H_6 , enfrenteado

según una disposición frontal, es decir, los átomos equivalentes de ambos bencenos coincidirían en el espacio para distancia de separación nula. Los resultados obtenidos por otros autores son representados mediante símbolos. Los círculos negros [15] y los triángulos azules [9] representan la interacción usando la *GGA* con la parametrización *PBE*. Esa misma aproximación obtenida con *SIESTA* está reflejada en línea negra. Los círculos rojos [15] y la línea roja muestran los resultados para la parametrización *revPBE*. Vemos que en ambas parametrizaciones *GGA* se obtiene un acuerdo satisfactorio entre nuestros resultados, obtenidos con el método *SIESTA*, y los anteriormente publicados, obtenidos con códigos de ondas planas como *DACAPO* y *ABINIT*. El resto de símbolos (cuadrados verdes, cruces rosas, círculos morados y rombos azules) muestran la energía de interacción usando el funcional *vdW-DF* obtenida por diferentes autores. El sufijo *PBE* o *revPBE* hace referencia al funcional usado para optimizar la geometría de las moléculas. Una vez que las coordenadas estaban relajadas, se realizaba el cálculo de la energía con el funcional *vdW-DF*, mediante la evaluación directa de la integral E_c^{nl} . Se observa que las diferencias que implican el uso de parametrizaciones diferentes para optimizar las coordenadas tiene una influencia despreciable en la energía de interacción. Sí se observa cierta diferencia entre los círculos morados [4] y el resto, ya que estos resultados fueron realizados con la versión no autoconsistente del funcional [12]. La línea azul representa el resultado obtenido con la metodología explicada en este capítulo. Se observa que el acuerdo es satisfactorio, achacando las pequeñas diferencias a las diferentes bases usadas en cada caso. Se realizaron pruebas usando las coordenadas optimizadas para diferentes parametrizaciones de la aproximación *GGA* y se comprobó que las diferencias eran de nuevo despreciables (se ha preferido no incluirlas en la figura para una mejor visualización).

Esta implementación también ha sido probada en el grafito, que probablemente es el sistema paradigmático de fuerzas de van der Waals. La Tabla 3.1 muestra los parámetros característicos del grafito, su parámetro de red en el plano, a , y la distancia interplanar, c . También se muestra la energía de exfoliación de una capa, que esencialmente puede entenderse como la energía de interacción cuando la distancia entre planos es la distancia de equilibrio, c . La etiqueta *vdW-DF DRSLL* se refiere al cálculo mediante la evaluación directa de la integral E_c^{nl} [17], mientras que *vdW-DF RS* se refiere a la implementación aquí expuesta [18]. De lo

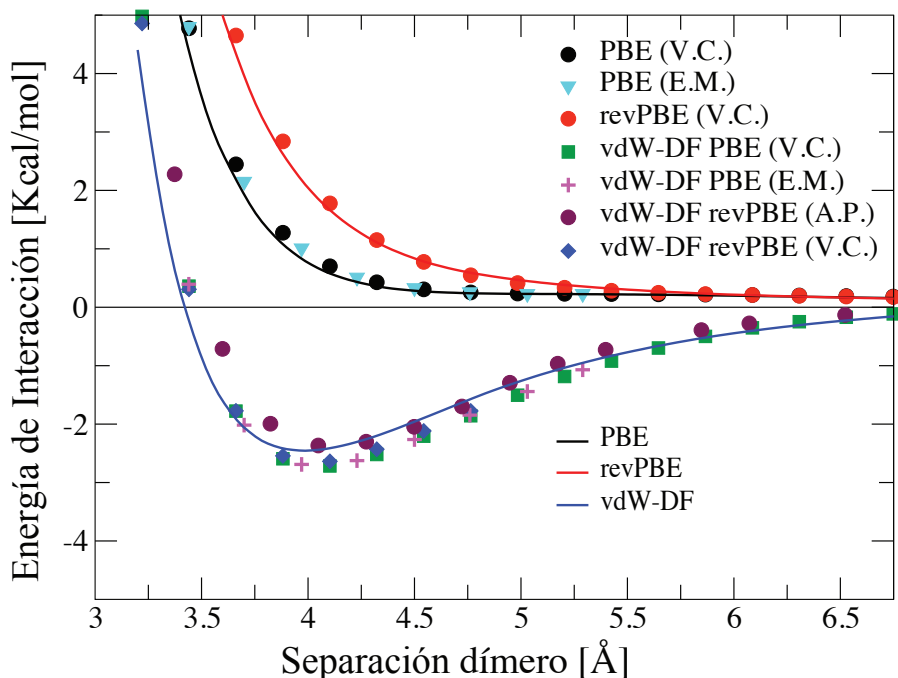


Figura 3.3 – Energía de interacción en un dímero de benceno, C_6H_6 . En símbolos se muestran resultados de diferentes autores, tanto para las parametrizaciones PBE y revPBE de la GGA, como para vdW-DF. V.C. corresponde a V. R. Cooper [15], E.M. corresponde a E. Murray [9] y A.P. corresponde A. Puzder [4]. Las líneas solidas corresponden a los cálculos realizados con la implementación explicada en este capítulo.

expuesto en la tabla se concluye que los resultados son independientes de la metodología usada para la evaluación de la E_c^{nl} . Se incluye en la tabla los resultados experimentales por completitud [19].

La Tabla 3.2 se incluye para recalcar la importancia de las bases utilizadas y, en particular, la importancia capital de corregir el denominado error de superposición de base, *BSSE* (de su sigla en inglés, *Basis Set Superposition Error*). Se comprueba que con bases largas y triple polarización, incluso optimizadas para el sistema, si no se corrige el *BSSE* se sobrestima notablemente

	vdW-DF DRSLL	vdW-DF RS	Experimento [19]
a (Å)	2.476	2.485	2.459
c (Å)	3.590	3.565	3.336
E_{exf} (meV/at)	-53	-48	-52 \pm 5

Tabla 3.1 – *Parámetros de red y energía de exfoliación para el grafito. DRSLL hace referencia a la evaluación directa de la integral E_{xc}^{nl} [17] y RS a la implementación aquí explicada.*

	TZP	TZP-optim	TZP bsse
a (Å)	2.485	2.485	2.485
c (Å)	3.425	3.445	3.565
E_{exf}	-67	-70	-48

Tabla 3.2 – *Dependencia de los parámetros de red y energía de exfoliación del grafito con la base usada.*

la energía de interacción. Este es precisamente el efecto del *BSSE*, como se verá en siguientes capítulos, que tiende a acercar físicamente sistemas débilmente ligados, en pos de un aprovechamiento de la base de los subsistemas adyacentes. Esto induce distancias de equilibrio menores a las reales y energías de interacción mayores.

En todos los sistemas presentados en esta sección se usaron bases de orbitales atómicos de tamaño triple- ζ con orbitales de polarización, y fue corregido el *BSSE*.

Por último se muestra en la Tabla 3.3 los tiempos de computación de dos sistemas, el dímero de argón y nanotubos de doble pared. Este último sistema se estudia en profundidad en el capítulo 5; sin embargo, se ha preferido incluir los tiempos de computación aquí para ilustrar las diferencias entre un sistema pequeño y uno grande. Como se deduce de la tabla, el tiempo necesario para un paso de autoconsistencia con *vdW-DF* y la implementación aquí expuesta en un sistema grande (los resultados para los nanotubos de doble pared corresponden a

Sistema	Átomos	Tiempo CPU GGA-XC	Tiempo CPU vdW-XC	vdW/GGA
Ar ₂	2	0.75 s (44 %)	7.5 s (89 %)	40 %
DWNT	168	11.9 s (0.6 %)	109 s (5.2 %)	4 %

Tabla 3.3 – Tiempos de computación del intercambio-correlación (entre parentesis porcentaje del total de cada paso de autoconsistencia) para dos sistemas, dímero de argón y nanotubo de doble pared (8,2)@(16,4). El vdW/GGA es el sobre coste de tiempo total de computación para un paso de autoconsistencia.

un nanotubo (8,2)@(16,4) de 168 átomos), son comparables a los necesarios en la aproximación *GGA*. Por tanto, si es posible usar *DFT* en una aproximación semi-local, bien *LDA* bien *GGA*, es computacionalmente factible usar el funcional de *Dion et al* con la implementación eficiente presentada.

3.4 Conclusiones

Se ha presentado una metodología para calcular de forma eficiente, desde un punto de vista computacional, la energía de intercambio-correlación y, en particular, la parte no local de ésta, en un funcional que incluye las fuerzas de largo alcance van der Waals. Este funcional adolecía de un gasto computacional que limitaba su uso en grandes sistemas. La evaluación de una integral doble en el espacio de una función ϕ que decae como r^{-6} , ec. 3.2, implica largos radios de corte que encarecen notablemente el cálculo de la energía con respecto a las aproximaciones semi-locales más comunes. El método propuesto se basa en la combinación de dos técnicas: i) la factorización del núcleo de la integral, a través la expansión del núcleo ϕ en función del valor de q_0 , en unos puntos que aseguran una buena interpolación, α , de forma que el integrando queda reducido a una convolución; ii) dicha convolución puede ser realizada mediante transformadas rápidas de Fourier.

Mediante esta metodología se han comparado resultados, con respecto a la evaluación directa de la integral de la energía de correlación no local, en tres

1

sistemas sencillos: dímero de argón, dímero de benceno en una geometría frontal o apilamiento AA, y grafito. Los resultados muestran que la metodología aplicada proporciona resultados muy parecidos, sino idénticos, a los obtenidos mediante el cálculo directo de la E_c^{nl} . Las pequeñas diferencias encontradas son debidas a las diferentes bases utilizadas en los diferentes trabajos, así como al hecho de que muchos resultados de la literatura fueron obtenidos usando el funcional $vdW-DF$ como un post- GGA ⁵, ya que son anteriores a la versión auto-consistente del mismo [12].

El método presentado tiene la ventaja de no depender de las bases usadas (aunque la precisión del cálculo si dependa, como es lógico, de ello). Es decir acepta como entrada una densidad electrónica cuyo valor sea conocido para todos los puntos de una malla del espacio real y devuelve la energía y el potencial de correlación no local, en esa misma malla. Es por tanto independiente del método que use para definir las funciones de base. Además, no necesita la construcción de superceldas para su uso en sólidos.

En el uso práctico del método con orbitales atómicos numéricos, se muestra crucial el uso de bases suficientemente completas e introducir la corrección del error de superposición de base. Ambas características son importantes para todo cálculo en esta metodología, pero más aún cuando se intentan describir, como es el caso, interacciones débiles de largo alcance.

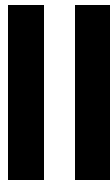
Por último se presentan los tiempos de computación que avalan la viabilidad del uso del funcional $vdW-DF$ con la implementación eficiente, en sistemas grandes. Se concluye que si un sistema puede ser calculado con DFT en las aproximaciones semi-locales más extendidas, es también factible, en tiempo de computación, el uso de un funcional ab initio que incluye las fuerzas de van der Waals.

⁵Ver capítulo de *Acercamiento Teórico a la Fuerza de Van der Waals*

Bibliografía

- [1] M. DION, H. RYDBERG, E. SCHRÖDER, D. C. LANGRETH, y B. I. LUNDQVIST, Van der Waals Density Functional for General Geometries, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246401 (2004).
- [2] M. DION, H. RYDBERG, E. SCHRÖDER, D. C. LANGRETH, y B. I. LUNDQVIST, Erratum: Van der Waals Density Functional for General Geometries [Phys. Rev. Lett. 92, 246401 (2004)], *Phys. Rev. Lett.* **95**, 109902 (2005).
- [3] T. THONHAUSER, A. PUZDER, y D. C. LANGRETH, Interaction energies of monosubstituted benzene dimers via nonlocal density functional theory, *The Journal of Chemical Physics* **124**, 164106 (2006).
- [4] A. PUZDER, M. DION, y D. C. LANGRETH, Binding energies in benzene dimers: Nonlocal density functional calculations, *The Journal of Chemical Physics* **124**, 164105 (2006).
- [5] J. KLEIS, B. I. LUNDQVIST, D. C. LANGRETH, y E. SCHRÖDER, Towards a working density-functional theory for polymers: First-principles determination of the polyethylene crystal structure, *Phys. Rev. B* **76**, 100201 (2007).
- [6] J. KLEIS, E. SCHRÖDER, y P. HYLDGAARD, Nature and strength of bonding in a crystal of semiconducting nanotubes: van der Waals density functional calculations and analytical results, *Phys. Rev. B* **77**, 205422 (2008).
- [7] J. HOOPER, V. R. COOPER, T. THONHAUSER, N. A. ROMERO, F. ZERILLI, y D. C. LANGRETH, Predicting C-H/ π interactions with nonlocal density functional theory, *ChemPhysChem* **9**, 891–895 (2008).
- [8] V. R. COOPER, T. THONHAUSER, y D. C. LANGRETH, An application of the van der Waals density functional: Hydrogen bonding and stacking interactions between nucleobases, *The Journal of Chemical Physics* **128**, 204102 (2008).
- [9] D. C. LANGRETH, B. I. LUNDQVIST, S. D. CHAKAROVA-KÄCK, V. R. COOPER, M. DION, P. HYLDGAARD, A. KELKKANEN, J. KLEIS, L. KONG, S. LI, P. G. MOSES, E. MURRAY, A. PUZDER, H. RYDBERG, E. SCHRÖDER, y T. THONHAUSER, A density functional for sparse matter, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 084203 (2009).
- [10] Y. ZHANG y W. YANG, Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 890 (1998).
- [11] L. C. BALBÁS, J. L. MARTINS, y J. M. SOLER, Evaluation of exchange-correlation energy, potential, and stress, *Phys. Rev. B* **64**, 165110 (2001).
- [12] T. THONHAUSER, V. R. COOPER, S. LI, A. PUZDER, P. HYLDGAARD, y D. C. LANGRETH, Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond, *Phys. Rev. B* **76**, 125112 (2007).
- [13] J. M. SOLER, E. ARTACHO, J. D. GALE, A. GARCÍA, J. JUNQUERA, P. ORDEJÓN, y D. SÁNCHEZ-PORTAL, The SIESTA method for *ab initio* order-*N* materials simulation, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [14] P. ORDEJÓN, E. ARTACHO, y J. M. SOLER, Self-consistent order-*N* density-functional calculations for very large systems, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996).
- [15] V. R. COOPER y D. LANGRETH, Comunicación privada, (2008).

-
- [16] J. OGILVIE y F. Y. WANG, Potential-energy functions of diatomic molecules of the noble gases I. Like nuclear species, *Journal of Molecular Structure* **273**, 277 – 290 (1992).
- [17] E. ZIAMBARAS, J. KLEIS, E. SCHRÖDER, y P. HYLDGAARD, Potassium intercalation in graphite: A van der Waals density-functional study, *Phys. Rev. B* **76**, 155425 (2007).
- [18] G. ROMÁN-PÉREZ y J. M. SOLER, Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 096102 (2009).
- [19] R. ZACHARIA, H. ULBRICHT, y T. HERTEL, Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons, *Phys. Rev. B* **69**, 155406 (2004).



JUGANDO CON ATÓMOS

UNA PREDICCIÓN: NUEVAS NANO-ESTRUCTURAS DE NITRURO DE CARBONO

4.1 Consideraciones Previas

Resulta evidente que si nos fijamos en los constituyentes de estos compuestos por separado, carbono y nitrógeno, inmediatamente se convendría en considerarlos dentro del grupo de elementos más importantes. El carbono (C, $1s^2 2s^2 2p^4$) es el elemento de cabecera del grupo de los carbonoides (Grupo 14 ó IVA). Posee una extraordinaria capacidad para combinarse entre sí y con otros elementos. Esto se traduce en una amplia diversidad de formas alotrópicas, algunas relativamente bien conocidas (amorfo, grafito y diamante) y otras en pleno proceso de estudio (fulerenos, nanotubos o nanoespumas). Su capital presencia en todo organismo vivo, los millones de compuestos que forma y la importancia de su ciclo bioquímico terrestre, cuya química rige, en última estancia, el comportamiento de la vida tal y como la entendemos. Por su parte, el nitrógeno (N, $1s^2 2s^2 2p^5$) es el cuarto elemento en abundancia en el cuerpo

humano [1], el más abundante en nuestra atmósfera y se estima que el séptimo en la Vía Láctea [2]. Se presenta comúnmente como molécula diatómica. El triple enlace entre los nitrógenos de esta molécula es de los más fuertes de la naturaleza, siendo su energía de disociación $955 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (9.90 eV) [3]. De ahí se deriva la dificultad de conseguir compuestos a partir de ella. Es fácil comprobar que la significación de ambos no se limita al campo de la física y química, sino que esta patente en todas las disciplinas científicas. Su relevancia incluso podría medirse en términos económicos con tan solo referirnos a los hidrocarburos en el caso del carbono y al amoníaco, el uso en explosivos o como gas industrial, cuando pensamos en el nitrógeno.

Formas Alotrópicas del Carbono

Resulta interesante, antes de avanzar, hacer un repaso a la estructura de las diversas formas alotrópicas del carbono, Fig. 4.1, ya que más adelante encontraremos estructuras de los materiales en estudio que nos recodarán a estas. Sin embargo, escapa de nuestro objetivo explicar las interesantes propiedades que presentan cada una de ellas. El carbono amorfo, como su nombre indica, no posee largo alcance cristalino. El término *amorfo*, siguiendo la definición de la IUPAC (sigla en inglés de "*International Union of Pure and Applied Chemistry*"), se reserva para materiales con electrones- π localizados tal y como se describen en [4]. En estos materiales aparecen desviaciones mayores del 5 % respecto de las hibridaciones sp^2 y sp^3 , tanto en las distancias de enlace como en los ángulos de enlace. Las desviaciones en los ángulos son consecuencia de la presencia de enlaces colgantes (del inglés "*dangling bonds*") saturados con hidrógenos. La coexistencia de ambas hibridaciones, también denominadas trigonal plana y tetrahédrica respectivamente, hace del ratio entre ambas poblaciones una propiedad adecuada para la caracterización de estos materiales. De lo expuesto, se infiere la existencia de materiales compuestos únicamente por átomos con enlaces híbridos sp^2 o sp^3 . Son las formas alotrópicas denominadas grafito y diamante, respectivamente. El diamante cristaliza en la estructura cúbica diamante que pertenece al grupo espacial $Fd\bar{3}m$, con parámetro de red 3.567 \AA . Su celda unidad

contiene 8 átomos de carbono tetrahédrico enlazados de forma covalente, que se colocan en la disposición cúbica centrada en las caras *FCC* (de su sigla en inglés "*Face Center Cubic*") con una base de 2 átomos: uno en las coordenadas relativas (0,0,0) y otro en ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$), ver Fig. 4.1 a). El grafito es un material laminado cuya estructura atómica es la concatenación vertical de planos bidimensionales de átomos de carbono, separados por una distancia experimental de 3.356 Å [5]. Los carbonos en cada uno de los planos conforman una red hexagonal compacta con parámetro de red experimental de 2.464 Å [5, 6]. Debido a su hibridación trigonal plana cada carbono enlaza con tres vecinos a través de orbitales híbridos σ y el no hibridado p_z . El orbital π se encuentra deslocalizado o en resonancia entre dos enlaces carbono-carbono, del mismo modo que en los compuestos aromáticos como el benceno (C_6H_6). Aunque en la naturaleza el apilamiento de los planos tiene una disposición fija *AB*, Fig. 4.1 b), se han estudiado diferentes configuraciones de apilamiento, destacando estas tres:

- La configuración conocida como tipo *sandwich* o *AB*, donde el plano $n + 1$ se encuentra desplazado de tal forma que las posiciones x,y de un átomo de carbono corresponden al baricentro del hexágono que forma la red de átomos en el plano n . Esta es la forma natural del grafito.
- La configuración *frontal* o *AA*, las posiciones atómicas son trasladadas la distancia interplanar en el eje perpendicular a los planos de carbono, figura 4.1 b).
- La configuración *romboédrica* o *ABC*, en la que el plano $n + 2$ presenta un desplazamiento, respecto del plano n , de mismo módulo y sentido opuesto al plano $n + 1$ de la configuración *AB*.

La interacción responsable del apilamiento es la interacción débil de Van der Waals, que se explica en detalle en el capítulo 2.

Si nos fijamos en una sola lámina de grafito aislada tenemos un material bidimensional conocido como grafeno. Este material podría entenderse como el caso límite de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, PAHs (de su sigla en inglés "*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*"). Estudiado teóricamente desde

los años 50 del pasado siglo [7], no fue aislado hasta el 2004 por *Novoselov et al.*¹ [8]. Tal y como nos cuenta *Castro Neto et al.* [9] el grafeno es un material relativamente fácil de fabricar, presumiblemente cada vez que escribimos con un lápiz, pero muy difícil de encontrar y aislar. En los últimos años, se han desarrollado nuevas técnicas para aislar este material [10–12]. Además es la estructura a partir de la cual se pueden pensar y entender otras formas alotrópicas del carbono como los nanotubos o los fulerenos. Los nanotubos [13] pueden entenderse como enrollamientos de una o varias láminas de grafeno sobre si mismos, creando cilindros únicos o concéntricos. Debido a su excepcional ratio longitud-diámetro son considerados materiales unidimensionales; *Zheng et al* [14] reportan nanotubos de pared única, *SWNT* (de su sigla en inglés "*Single Wall Nanotube*"), de ratio mayor que $2,8 \cdot 10^7:1$, sintetizados mediante descomposición de etanol catalizada con hierro. La estructura de los nanotubos está explicada en detalle en el capítulo 5, en el cual se presentan cálculos en diferentes sistemas con nanotubos. En la Fig. 4.1 d) se muestra un *SWNT* de carbono *butaca* $(5,5)@(10,10)$ ². Por otro lado, los fulerenos son construcciones moleculares, huecas, esféricas o helicoidales de átomos de carbono. El C_{60} , probablemente el más conocido de los fulerenos, fue reportado por *Kroto et al* en 1985³ [15]. La curvatura en los fulerenos se obtiene introduciendo defectos en una lámina de grafeno; es decir, eliminando un átomo de un hexágono y creando un pentágono (en algunos casos se introduce un átomo creando un heptágono). La exclusión (o inclusión) de este átomo se traduce en una reorganización atómica y un cambio en la hibridación que provocan una curvatura. Con un número adecuado de estos defectos, se puede construir geométricamente estructuras cerradas huecas. En C_{60} los átomos de carbono se colocan en los vértices de un icosaedro truncado, compuesto por 20 hexágonos y 12 pentágonos cuyos lados nunca coinciden, Fig. 4.1 c). Su diámetro está en torno a los 7.0 Å [15] y existen dos distancias de enlace diferentes, dependiendo de que los carbonos participantes sean hexágono-hexágono o pentágono-hexágono. La familia de los fulerenos es amplia, sus aplicaciones son innumerables y aunque muchas de sus propiedades físico-químicas ya se conocen, sigue siendo objeto de estudio.

¹La academia Nobel ha reconocido los trabajos sobre este material de *Andre Geim* y *Konstantin Novoselov* con el Premio Nobel de Física 2010: *For groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene*.

²Esta es la nomenclatura normalizada para nanotubos. Se explica en detalle en el capítulo 5

³*Robert F. Curl Jr*, *Sir Harold W. Kroto* y *Richard E. Smalley* fueron galardonados con el Premio Nobel de Química de 1996 por el descubrimiento de los fulerenos

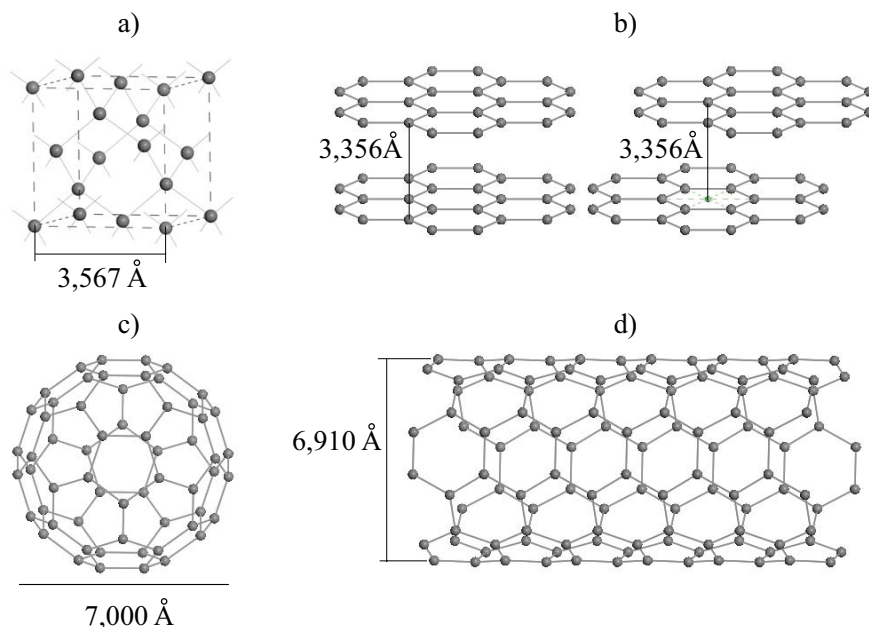


Figura 4.1 – Algunas de las formas alotrópicas del carbono: a) celda unidad del diamante; b) las dos posibles orientaciones del grafito; c) fullereno C_{60} ; d) SWNT de carbono butaca (5,5)@(10,10).

4.2 Nitruros de Carbono

En términos estrictos, cualquier componente binario carbón-nitrógeno puede ser considerado como un nitruro de carbono. La primera distinción debe hacerse entre los nitruros de carbono moleculares, como el cianógeno C_2N_2 ($N \equiv C - C \equiv N$), y los nitruros de carbono en fase estado sólido. Estos últimos pueden englobarse en un tipo de materiales que asocian elementos $2p$ y $3p$ de los grupos III-IV-V y presentan algunas propiedades interesantes: alta dureza, consecuencia del alto carácter covalente de sus enlaces; buena conductividad térmica; transparencia óptica en grandes rangos de longitud de onda [16, 17]; o comportamiento aislante [18]. El ejemplo paradigmático de estos materiales es el diamante. El diamante

está considerado el material más duro que existe en la naturaleza⁴. De las posibles estructuras de los nitruros de carbono en fase estado sólido, el C_3N_4 ha sido el que mayor número de trabajos y más expectación ha suscitado en los últimos años. Este interés se fundamenta en un trabajo de *Liu et Cohen* de 1989 [21], en el que presenta un modelo empírico para el módulo de volumen, B_0 , en sólidos covalentes. Este modelo, fiable para otros materiales super-duros, ha sido corroborado por cálculos *ab initio*, sugería que un hipotético material β - C_3N_4 , basado en la conocida estructura β - Si_3N_4 en la que se substituía los silicios por carbonos, debía presentar una compresibilidad comparable a la del diamante.

Polimorfismos en Volumen de C_3N_4

Las predicciones de *Liu y Cohen*, unidas al interés tecnológico que un material con tan alto B motiva, han impulsado esfuerzos y avances en la búsqueda de una fase sólida cristalina de C_3N_4 . Desde la publicación de este trabajo, principalmente en la década inmediatamente posterior, se han predicho y realizado cálculos sobre varias posibilidades para la estructura cristalina⁵. La estructura α - C_3N_4 [23, 24] se deduce también de α - Si_3N_4 remplazando silicios por carbonos. Se puede entender como un apilamiento *ABAB* de la β - C_3N_4 donde B sería la imagen especular de A . En ambas estructuras los carbonos se encuentran en hibridación sp^3 y los nitrógenos en sp^2 . En las predicciones con celda cúbica, la *cúbica o willemite II* [25] y la *pseudo-cúbica* [26], ambos elementos adoptan la hibridación sp^3 . Además, dos estructuras menos usuales han sido predichas: spinel- C_3N_4 [27], que contiene carbonos octaédricos rodeados de nitrógenos, y λ - C_3N_4 [28], la única de las estructuras que contiene enlaces C-C y N-N.

Aunque es cierto que se han conseguido avances y éxitos en la síntesis de este material, hasta el momento no hay evidencias experimentales concluyentes

⁴Experimentos y cálculos *ab initio* han mostrado hace poco que el nitruro de boro wurtzite y lonsdaleíta (diamante hexagonal), que también pertenecen al grupo de materiales que nos ocupa, tiene una dureza comparable a la del diamante [19, 20]. Sin embargo, se necesitan más estudios para afirmar rotundamente que su dureza es mayor que la del diamante.

⁵En la Ref. [22] se puede encontrar una representación de las estructuras cristalinas propuestas que más aceptación han tenido.

de la existencia de una estequiometría C_3N_4 cristalina en fase volumen. Estos avances se han obtenido principalmente en láminas delgadas y sólidos amorfos. Entre los primeros se encontraron recubrimientos totales y parciales con alguna de las estructuras aludidas [18]. Otros muchos han conseguido sólidos amorfos en los que pequeñas partes del material presentaban una cristalinidad embebida en volumen de otras fases amorfas e incluso de otras composiciones [22]. La mayoría de las conclusiones están basadas en estudios de difracción de rayos X (XRD, de su sigla en inglés "*X-ray diffraction*") y microscopía de transmisión de electrones (TEM, de su sigla inglesa "*Transmission Electron Microscopy*"). Sin embargo, tal y como nos cuentan Kroke y Schwarz en una extensa revisión del tema [22], incluso cuando los ratios C:N coinciden con la estequiometría C_3N_4 , las intensidades de difracción y las constantes de red quedan normalmente lejos de los valores calculados para las estructuras propuestas. Esta afirmación, junto a los prometedores auspicios de los trabajos comentados, tan solo refuerza la idea de que son necesarios nuevos trabajos que confirmen la existencia de una o varias posibles fases cristalinas del C_3N_4 .

Estructuras Laminares de C_3N_4

En el presente trabajo, el término *laminar* se refiere a sistemas que presentan una periodicidad bidimensional en dos ejes y cuya periodicidad en el tercer eje aparece por repetición o apilamiento de una o varias de estas estructuras bidimensionales. El ejemplo paradigmático es el grafito, tanto en su forma estable (apilamiento *ABA*) como en la metaestable (*AA*). Otra de las características de estos materiales es el hecho de que cada capa tiene entidad propia, no implicando esto su existencia aislada. Este hecho, en términos generales, se debe a que las interacciones entre las capas son de distinta naturaleza que las interacciones entre los átomos que conforman cada capa; siendo la responsable del apilamiento la más débil.

Usando de nuevo el ejemplo del grafito, la responsable del apilamiento es la interacción van der Waals, mientras que los átomos de carbono están enlazados covalentemente dentro de cada capa. Otro ejemplo de material laminar es la

mica alúminica ($KAl_2(Al, Si)_4O_{10}(OH, F)_2$ ⁶), un filosilicato, que mantiene sus capas unidas con interacciones mediadas por iones mono y di-valentes (potasio, magnesio, ...). Dentro de cada lámina los enlaces vuelven a ser covalentes: silicio(aluminio)-silicio, silicio(aluminio)-oxígeno, etc. Esta anisotropía en la interacción les confiere interesantes propiedades mecánicas, electrónicas u ópticas, que dependen de cada material concreto. Además de las propiedades en volumen, el hecho de que las láminas tenga entidad propia, implica que en algunos casos puedan aislarse experimentalmente. De esta forma se ha demostrado la existencia de grafeno [8], material que algunos autores aceptan como un material bidimensional puro.

En el caso del nitruro de carbono, muchos grupos han focalizado sus esfuerzos en sintetizar las fases laminares de este material. Después de menos de dos décadas de estudio, un variado número de redes bidimensionales han sido propuestas por diferentes autores. La Fig. 4.2 trata de esquematizar las estructuras más significativas. En la Fig. 4.2 a) se muestra el plano grafitico para C_3N_4 (g- C_3N_4 , de aquí en adelante) en la forma sugerida por *Teter y Hemley* [25]. En esta estructura, los ciclos de s-triazina (C_3N_3) se organizan hexagonalmente en un plano, quedando conectados vía nitrógenos tricoordinados a través de enlaces covalentes nitrógeno-carbono. Los autores propusieron un apilamiento AB , de acuerdo con un grupo espacial $P\bar{6}m2$. Otros apilamientos ABC [26] y AA [29] han sido sugeridos. Si los nitrógenos que conectan los anillos s-triazina dejan de ser tricoordinados para unir tan solo 2 anillos, se obtiene la estructura grafitica-ortorrómbica que muestra la Fig. 4.2 b). En este caso, las s-triazinas adquieren una disposición en cadena y enlazan entre ellas mediante enlaces nitrógeno-carbono. Son los nitrógenos, ahora doblemente coordinados, los encargados de unir las cadenas mediante enlaces carbono-nitrogeno-carbono que conectan dos anillos de distinta cadena, otorgando una estructura de plano [30]. Si en lugar de anillos s-triazina se consideran unidades de s-hepatizina (tri-s-triazina) obtenemos las estructuras d) y e); donde de nuevo, la diferencia consiste en el número de unidades enlazadas vía los nitrógenos conectores [31]. También se han propuesto como conectores entre las unidades, tanto de s-triazina como de s-hepatizina, grupos carbonodiimidos, en lugar de átomos de

⁶Esta fórmula química corresponde a la mica moscovita, una de las variedades más comunes y más usadas en los laboratorios de química y física.

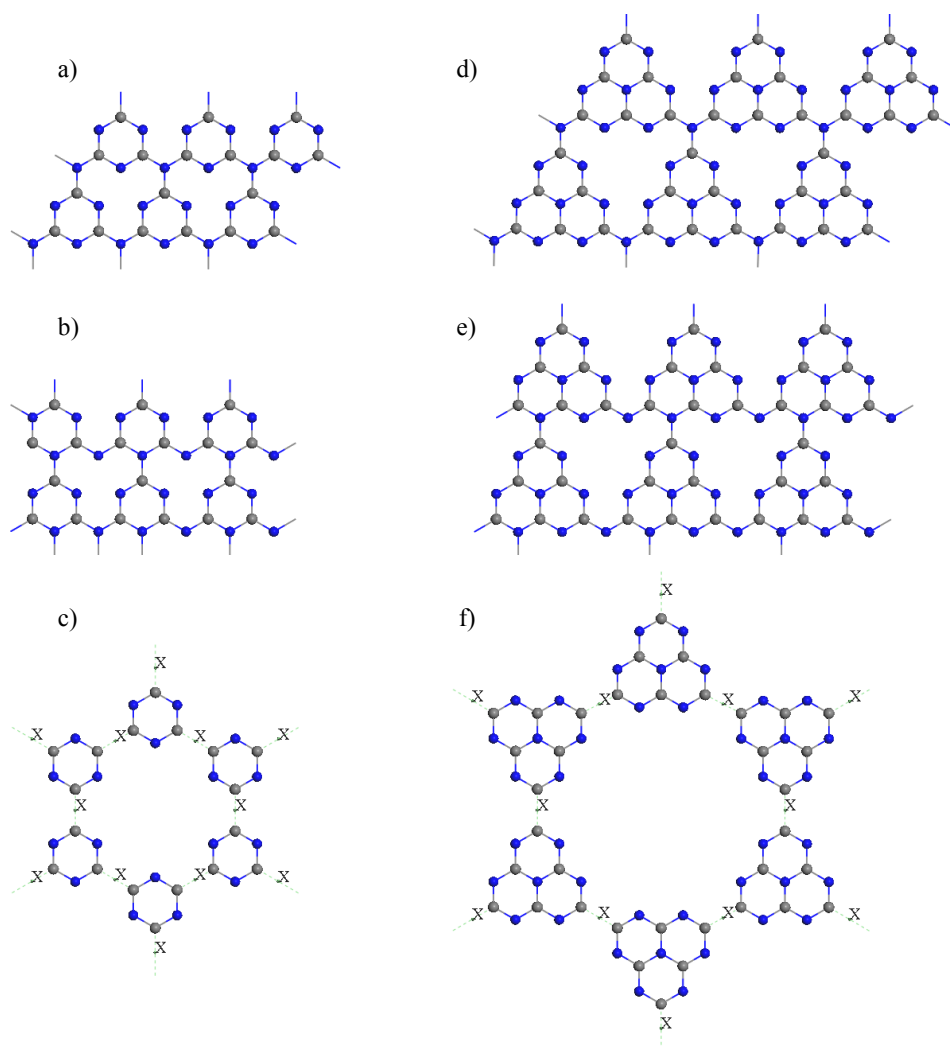


Figura 4.2 – Alguna de las estructuras laminares que se han propuesto en la literatura para la estequiometría C_3N_4 : a) y b), las conocidas como fases gráficas- C_3N_4 y gráfica-ortorrómbica- C_3N_4 respectivamente. c) Estructuras basadas en Polydi(s-triazina)tri(carbonodiimido). d), e) y f) Diferentes fases- C_3N_4 basadas en heptazina. Con "X" representamos grupos carbonodiimidos que conectan los anillos s-triazina, en c), y tri-s-triazina, en f). Estos grupos son $-N=C=N-$ ó $N\equiv C-N=$.

nitrógeno [31]. Como ejemplo en c) y f) respectivamente se muestran estructuras

en este sentido. La "X" representa los grupos carbonodiimidos. Además, han sido sugeridas combinaciones de unidades s-triazina y s-hepaticina unidas por estos conectores [31]. El reciente interés de las estructuras de basadas en hepatizinas se fundamenta en sus potenciales propiedades de emisión óptica [31–33].

Nano-Estructuras C₃N₄

El descubrimiento de los fulerenos o buckyesferas y de los nanotubos de carbono hace dos décadas, marca un punto de inflexión en lo que se conoce como nano-ciencia. Si los primeros años el esfuerzo se centró en conocer las propiedades de estas nuevas formas alotrópicas, durante la última década el interés se ha visto en parte trasladado a la búsqueda de nuevos materiales con características similares. Los heterofulerenos, que como su nombre indica derivan de los fulerenos, son un claro ejemplo de esta tendencia. En estas estructuras, un cierto número de carbonos son sustituidos por átomos de los grupos 13-15 de la Tabla periódica. Boro, silicio y nitrógeno, sin ser los únicos, han concentrado el mayor número de trabajos. Cuando el sustituyente es el nitrógeno, las estructuras resultantes reciben el nombre de *azafulerenos*, que toma el prefijo "aza-" del término frances "azote" propuesto por Lavoisier y colaboradores en el siglo XVIII para denominar al nitrógeno.

El referido atractivo, que han despertado tanto nitruros de carbono como nanomateriales, no se ha visto reflejado en el número de trabajos sobre la formación de fases solidas de nitruros de carbono en un escala nanoscópica. Un obstáculo que dificulta la preparación de estos materiales es la alta estabilidad termodinámica de las moléculas de nitrógeno y compuestos de carbono por separado. Este condicionante ha provocado que múltiples métodos experimentales hayan sido propuestos para la síntesis de estas nanoesferas, sin conseguir una ruta patrón. De entre todos ellos, el método solvothermal [34] y la síntesis bajo condiciones moderadas se han mostrado como las más exitosas [35] [36]. Aunque está fuera de los objetivos de esta Tesis detallar las condiciones experimentales de cada una de los métodos propuestos, se recomienda la lectura de la reciente revisión realizada por *Goglio et al* [18]. El tamaño mínimo de las

nanoesferas reportadas en la literatura se sitúa entre cinco y cientos de nanómetros [35, 37–39], aunque *Groenewolt* y *Antonietti* aseguran obtener nanoestructuras gráficas (ver Fig. 4.2 d)) mediante matrices de silicio con porosidades de 5 nm de diámetro [40]. Tamaños más pequeños encontraron *Hultman et al.* en lo que dieron a llamar nano-cebollas [41]. Reportan estructuras pseudo-esféricas concéntricas de tamaños desde 7 a 21 Å de diámetro. Sin embargo, este material debe ser considerado como un azafulereo, debido a que la concentración de nitrógeno es menor al 20 %. Mediante cálculos *DFT* obtienen energías de formación menores que las del C_{60} para estructuras con estequiometría $C_{60-2n}N_{2n}$, cuando $n \leq 6$. En un trabajo exclusivamente teórico, *Enyashin* y *Ivanovskii* proponen modelos de cajas moleculares basadas en la estructura $g-C_3N_4$ con un número de unidades de 60, 100 y 108 [42]. Con la estequiometría C_3N_4 , pero con una estructura no gráfica, *dos Santos* y *Alvarez* predijeron un aglomerado hueco, $C_{24}N_{32}$, cuya optimización geométrica se realizó mediante técnicas de química cuántica molecular con campos semi-empíricos *PM3* [43]. Esta caja molecular está constituida por anillos octaédricos C_4N_4 , a semejanza de los que aparecen en la fase sólida $\beta-C_3N_4$, unidos directamente entre ellos a través de enlaces carbono-nitrógeno. Como se mostrará más adelante esta estructura se presenta energéticamente más inestable frente a las que aquí se proponen. Otras estequiometrías parecidas han sido sugeridas. Es el caso del $C_{24}N_{36}$, C_2N_3 , optimizado con mecánica molecular y sobre el que se realizaron cálculos de la densidad de estados de los espectros de emisión y absorción de rayos X [44], empleando para ello métodos variacionales discretos con orbitales moleculares.

La viabilidad de nanotubos de nitruro de carbono, en las estequiometría CN y C_3N_4 , (*CNNT's*, de aquí en adelante) fue defendida teóricamente por *Miyamoto et al.* en 1997. Mediante cálculos *DFT* con ondas planas, en la aproximación *LDA*, dejaban la puerta abierta a la existencia de nanotubos de estos materiales, prediciendo su carácter metálico y aislante, respectivamente. *Hernandez et al.* [45] calculan las propiedades elásticas de diferentes nanotubos de $g-C_3N_4$ en las dos posibles orientaciones, *butaca*(n,n) y *zigzag*($n,0$)⁷ Posteriormente, algunos grupos han obtenido experimentalmente la síntesis de *CNNT's* [46–48], donde los métodos experimentales propuestos son tan variados como el número de grupos que los reportan. Los tamaños encontrados oscilan entre 50 y 100 nm de diámetro

⁷Esta denominación sigue la nomenclatura estándar que se usa para los *CNT's*.

y hasta varias micras de longitud. *Cao et al.* [46] obtuvieron la síntesis de nanotubos multicapas, *C3N4-MWNT's*, mediante una ruta sorvotermal catalizada. Sin embargo, como incide la reciente revisión del tema [49], ninguna evidencia experimental ha sido presentada para *C3N4-MWNT's*. Durante los últimos años han aparecido modelos estructurales de tubos basados en g- C_3N_4 , sobre los que realizan cálculos de estructura electrónica en la aproximación de electrones fuertemente ligados, *TB* (del inglés, *tight-binding*) [50]. Muy recientemente han sido presentados cálculos *ab initio* sobre tubos basados en la forma gráfica con unidades de hepatizina [51] y sobre una estructura gráfica que recuerda a la de la Fig. 4.2 c), en la que se ha eliminado la X, permitiendo enlaces carbono-carbono de diferentes s-triazinas [52]

4.3 Nuevas Nano-Estructuras C_3N_4 Predichas Mediante DFT

Inspirados en las formas alotrópicas del carbono, particularmente por el conjunto grafeno (2D), *CNT's* (1D) y buckyesferas (0D), parece razonable la búsqueda de estructuras análogas en un material como el C_3N_4 , que presenta una fase gráfica (g- C_3N_4). Esta pretensión se basa en algo más que una cierta similitud estructural entre las fases bidimensionales de ambos materiales. El carácter covalente no polar, o escasamente polarizado, de los enlaces que intervienen en ambos (C-C en grafeno y C-N en g- C_3N_4), la capacidad del carbono y nitrógeno de formar compuestos aromáticos (sirva como ejemplo las bases nitrogenadas) o la alta electronegatividad que ambos presentan (2,55 y 3,04 en la escala de Pauling, para el carbono y nitrógeno respectivamente), son características químicas que apoyan esta consideración.

En el último punto de la sección anterior ya se ha hecho un resumen de los avances conseguidos en esta dirección. El objetivo planteado consiste en conseguir estructuras 0-1 dimensionales de estos materiales. De esta forma, se persigue el traspasar la escala nanoscópica y encontrar o postular, en estos nitruros de carbono, verdaderas cajas moleculares nanométricas, con tamaños comparables a las buckyesferas y *CNNT's* de capa única.

Fase Gráfica g-C₃N₄

De las múltiples fases gráficas presentadas en la Fig. 4.2, los trabajos presentados de aquí en adelante basan su estructura en la fase g-C₃N₄. La estructura atómica de esta lámina aislada, calculada con DFT-SIESTA, se presenta en la Fig. 4.3. Su red bidimensional es una celda hexagonal, con el mismo módulo para los vectores de red \vec{u}_1 y \vec{u}_2 , 4,74 Å, y un ángulo entre ellos de 120°. La celda unidad contiene 7 átomos correspondientes a los 6 elementos de la s-triazina y al nitrógeno conector. Los nitrógenos triplemente coordinado presentan una casi perfecta disposición sp^2 en los enlaces con los carbonos de las s-triazinas vecinas. Sus ángulos de enlace son de 119,7°, 119,8° y 120,6°. También los carbonos presentan esta geometría trigonal plana, con un valor medio de ángulo de enlace de 120° y una desviación estándar de 3°. A diferencia del grafeno, que presenta una perfecta bidimensionalidad, la lámina g-C₃N₄ tiene una pequeña corrugación. El carbono es coplanar, en su plano sp^2 , con dos nitrógenos de la s-triazina y el nitrógeno conector. Además, también es coplanar en el plano sp^2 del nitrógeno conector. Estos dos planos forman un ángulo cuyo valor es 12,4°, 13,7° y 26,1° para cada uno de los 3 carbonos de la celda unidad. Por otro lado, la desviación en los nitrógenos que la s-triazina respecto a un ángulo de 120°, que uno espera en un hexágono regular, es algo mayor. En este caso los ángulos son 111,7°, 112,0° y 117,0°. Con estos datos geométricos, se puede afirmar que la estructura del g-C₃N₄ es globalmente plana, con una corrugación local de semiamplitud 0,42 Å, calculada como la desviación estándar respecto a una hipotética lámina perfectamente plana. En la inserción de la Fig. 4.3 se esquematiza en que átomos aparece esta corrugación.

La corrugación queda confirmada en el cálculo del parámetro de red, que se muestra en la Fig. 4.4. Todos los puntos de esta figura han sido obtenidos relajando el sistema para los diferentes valores del parámetro de red. El algoritmo de relajación de las posiciones atómicas usado es *gradientes conjugados*. Se usa una celda cuya dimensión en eje Z es lo suficientemente grande para poder considerar una lámina aislada. Los círculos negros se obtienen imponiendo como restricción que todos los átomos se mantengan en un mismo plano. Se obtiene un parámetro de red de 4,805 Å y una energía total del sistema de -1544,664 eV.

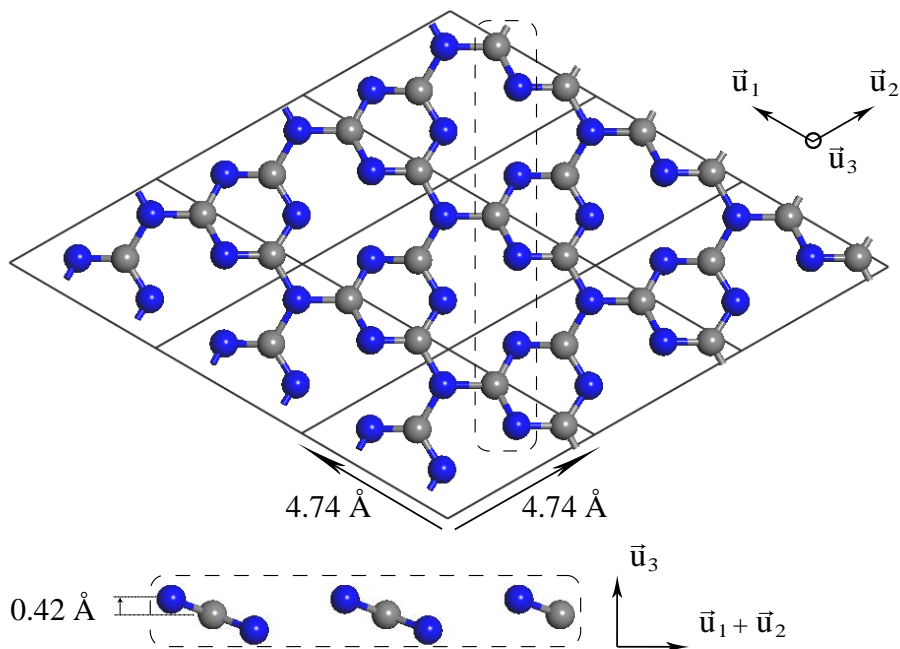


Figura 4.3 – Estructura calculada de g-C₃N₄.

En la curva de triángulos azules, se elimina la constricción y los átomos tienen la libertad de moverse fuera del plano durante la relajación. La energía total del sistema es menor, -1544,848 eV, y el parámetro de red disminuye a 4,740 Å. Los cuadrados rojos corresponden a un sistema donde las posiciones atómicas pertenecen a un plano con una precisión de 10^{-3} Å. Es decir, se ha movido una distancia aleatoria menor de $\pm 0,001$ Å la coordenada Z en 4 de los 7 átomos de la celda unidad, elegidos también aleatoriamente. Esto lo hacemos para asegurar que durante las relajaciones de las posiciones atómicas no se cancelen términos de fuerzas por alta simetría. Esta curva se ha realizado empezando con valores del parámetro de red grandes y disminuyendo su valor. Se puede observar una perfecta equivalencia con el sistema constreñido a un plano hasta el mínimo (círculos negros). Sin embargo, al seguir disminuyendo el parámetro de red, se provoca un salto a la curva de la geometría corrugada (triángulos azules). Si se realiza este mismo procedimiento empezando con parámetros de red pequeños, se obtiene de nuevo exactamente la curva de triángulos azules. Esta corrugación

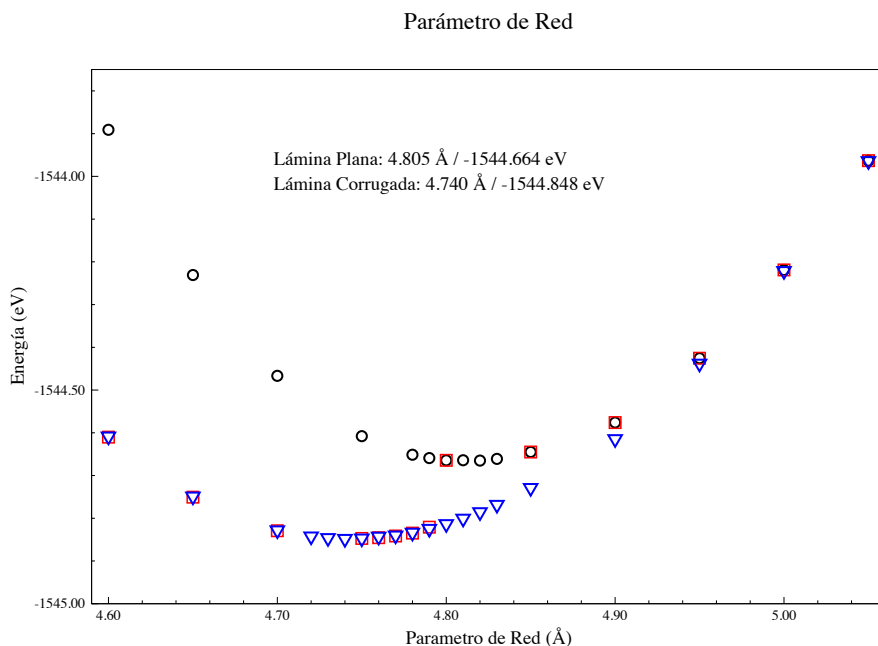


Figura 4.4 – Parámetro de red para $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Los círculos negros corresponden a un sistema en el que las posiciones atómicas son constreñidas a un plano XY. Los triángulos azules se obtienen con el sistema sin constricciones. Los cuadrados rojos muestran la histéresis geométrica que presenta el sistema, cuando se relaja de mayor-menor parámetro de red y viceversa.

puede ser achacada al efecto de los pares solitarios de los nitrógenos del anillo s-triazina. Para minimizar una interacción repulsiva, que incrementaría la energía, los nitrógenos reorganizan su disposición espacial, condicionando la geometría.

En la Tabla 4.1 se muestran los parámetros utilizados para los cálculos de la estructura de la lámina. Estos se han realizado dentro de la Aproximación Gradientes Generalizados, GGA (del inglés, "*Generalized Gradient Approximation*"), con la implementación de la parametrización PBE [53] (*Perdew, Burke & Ernzerhof*) para la energía de intercambio correlación.

Aproximación	Funcional	Algoritmo MD		Bases
GGA	PBE	Gradientes Conjugados		DZP
Energy Shift (meV)	Mesh Cutoff (Ry)	Ptos. K	Tolerancia SCF	Tolerancia MD (eV/Å)
20	250	203	10^{-5}	10^{-2}

Tabla 4.1 – Valor de las principales variables usadas en el cálculo del parámetro de red en g-C₃N₄: aproximación usada, funcional, algoritmo de la minimización de fuerzas, tipo de base en el esquema de múltiples- ζ , desplazamiento de la energía de confinamiento, tamaño de mallado en el espacio real, número de puntos-K, tolerancia en la convergencia de la matriz densidad y tolerancia para el algoritmo de minimización de fuerzas valor de la fuerza por angstrom.

Dimensinalidad 0: Agregados atómicos Huecos

Se habla de dimensionalidad cero, abusando del lenguaje y lejos de la definición topológica, para referirse a sistemas donde todas las distancias características son comparables y muy pequeñas. En estos sistemas los estados disponibles existen solo a energías discretas. Algunos ejemplos serían los puntos cuánticos, agregados de partículas y buckyesferas. En esta sección se describe unos nuevos agregados huecos de C₃N₄ de tamaño nanométrico, predichos y obtenidos durante los trabajos que engloban la presente Tesis. Antes de pasar a una descripción detallada de cada una de las geometrías obtenidas, se explican las propiedades exigidas a los nuevos agregados, así como la metodología, los criterios y los test usados para su constatación teórica.

Las estructuras que se persiguen deben de cumplir una serie de requerimientos, algunos de ellos comunes a los que cumplen los fulerenos:

- i) Las estructuras deben de estar basadas en la estructura g-C₃N₄ propuesta por *Teter y Hemley* [25] y descrita anteriormente (ver Fig. 4.3). La triple coordinación del nitrógeno conector va a condicionar la forma y el tamaño de las estructuras. Se permitirán pequeñas concesiones en la estructura,

cuando se revelen ventajosas energéticamente.

- ii) Se exige que las estructuras sean huecas y cerradas o semi-cerradas. Es decir, buscamos estructuras que idealmente puedan obtenerse a partir del plegamiento de una lámina de g-C₃N₄.
- iii) La estequiometría C₃N₄ debe preservarse. Aunque la mayoría de las estructuras predichas cumplen estrictamente esta exigencia, se permiten pequeñas variaciones en el ratio carbono/nitrógeno para asegurar una completa exploración. Estas variaciones no suponen en ningún caso desviaciones mayores del 7 % del ratio nominal (0,75).
- iv) Se pretende encontrar agregados de una escala nanométrica real. Muchos autores consideran esta escala a partir de centenares de nanómetros. Nuestro objetivo se sitúa en dimensiones típicas en torno a 1 nm.

Para las topologías de enlace de los posibles candidatos, bajo las restricciones geométricas explicadas, se construyen manualmente a partir de piezas triangulares que se ensamblan entre si. Cada triángulo representa una subunidad de la celda unidad, bien la s-triazina (I) o bien el nitrógeno triplemente coordinado (II). Cada subunidad *I* enlaza con tres subunidades *II*, una por cada lado del triángulo, y viceversa. Una vez conseguidas estructuras cerradas, las subunidades *I* y *II* se traducen a coordenadas espaciales, creando un modelo espacial que se refina mediante un software de visualización 3D. Muchas de las geometrías candidatas fracasan cuando son enfrentadas a las optimizaciones, relajaciones y test realizados con *DFT*, que se detallan a continuación.

Consideramos que el método manual utilizado para diseñar las topologías de enlace proporciona un alto grado de confianza para encontrar todas las estructuras estequiométricas que cumplen las condiciones exigidas, hasta un tamaño de diez unidades (C₃₀N₄₀). Más allá de ese tamaño, se han explorado algunas estructuras encontradas de forma no sistemática.

SIESTA usa condiciones periódicas de contorno. Esto implica el uso de grandes celdas cuando trabajamos con complejos moleculares; ya que de otra forma, una posible interacción de largo alcance entre las imágenes periódicas puede

falsear los cálculos. Por tanto, como paso previo a todo sistema, se converge la energía total frente al tamaño de celda para evitar interacciones no deseadas. En la Tabla 4.2 se explicitan los parámetros usados en esta sección. Estos valores son heredados del cálculo de la lámina g-C₃N₄, ya que los parámetros relevantes dependen de las especies químicas usadas. Los cálculos se realizan en dos aproximaciones, *GGA* y *LDA*, usando las parametrizaciones *PBE* y *CA* (Ceperley y Alder), respectivamente. Normalmente se escoge una de las aproximaciones atendiendo al sistema de estudio. Aquí se usan ambas para comprobar que el diferente tratamiento de la energía de canje-correlación puede influir en los valores numéricos de energías, gaps, etc, pero no en la estructura, la estabilidad y en la predicción propiamente dicha.

Aproximación XC	Funcional	Algoritmo MD			Bases
GGA, LDA	PBE, PZ	Gradientes Conjugados, Anneal, Verlet, Accelerated Molecular Dynamics			DZP
Energy Shift (meV)	Mesh Cutoff (Ry)	Ptos. K	Tolerancia SCF	Tolerancia MD (eV/Å)	
20	250	Γ	10 ⁻⁵	3·10 ⁻²	

Tabla 4.2 – Valor de las principales variables usadas en la predicción de agregados moleculares huecos basados en g-C₃N₄: aproximación canje-correlación, funcional, algoritmo de la minimización de fuerzas, tipo de base en el esquema de múltiples-ζ, desplazamiento de la energía de confinamiento, tamaño de mallado en el espacio real, número de puntos-K, tolerancia en la convergencia de la matriz densidad y tolerancia para el algoritmo de minimización de fuerzas.

Las estructuras iniciales son relajadas usando el algoritmo gradientes conjugados, hasta que la fuerzas atómicas son menores de 30 meV/Å. Solo aquellos sistemas que concluyen en estructuras cerradas o semi-cerradas son tenidos en cuenta para subsiguientes cálculos. La relajación se repite usando las dos aproximaciones (*GGA* y *LDA*) y se comprueba, ver la Tabla 4.3, que las coordenadas atómicas son prácticamente iguales en ambas. Es necesario comprobar que las posiciones relajadas no corresponden a mínimos locales del potencial o a posiciones de alta simetría. Para ello se enfrenta a las estructuras a una prueba de estrés. Las posiciones atómicas se varían aleatoriamente dentro

de una esfera de 0,1 Å de radio, centrada en cada posición atómica relajada. Estas posiciones estresadas son relajadas de nuevo, con los mismos criterios, y comparadas con las relajadas anteriormente. En la Tabla 4.4 se muestra el error estándar de las posiciones atómicas entre ambas relajaciones. La más pequeña de las estructuras, la más forzada geométricamente, muestra la ruptura de un enlace C-N triplemente coordinado. Únicamente la estructura $C_{54}N_{72}$ muestra una desviación estándar después de la prueba de estrés que implica en una disminución de la energía apreciable (9 meV/at). Por tanto, consideramos como geometría correctamente relajada la obtenida después del test de estrés.

Structure	RMSE LDA-GGA (Å)	Structure	RMSE LDA-GGA (Å)
$C_{12}N_{16}$	0.028	$C_{30}N_{40}$ -C3	0.035
$C_{15}N_{21}$	0.052	$C_{30}N_{40}$ -Cs	0.037
$C_{18}N_{25}$	0.031	$C_{30}N_{40}$ -C2v-1	0.035
$C_{18}N_{26}$	0.031	$C_{30}N_{40}$ -C2v-2	0.039
$C_{18}N_{26}$ -Cs	0.049	$C_{33}N_{44}$	0.036
$C_{21}N_{28}$	0.032	$C_{33}N_{44}$ -Cs	0.037
$C_{24}N_{32}$	0.032	$C_{36}N_{44}$	0.035
$C_{27}N_{36}$	0.035	$C_{36}N_{48}$	0.033
$C_{30}N_{40}$	0.169		

Tabla 4.3 – Error estándar de la posición atómica en la aproximación LDA, referidas a las coordenadas relajadas en GGA.

Para comprobar la estabilidad electrónica, así como para explorar la posibilidad de que estos agregados puedan ser ionizados, todas las estructuras fueron relajadas, desde las posiciones anteriores, con una carga neta positiva de un $1 e^-$. La Tabla 4.5 muestra las diferencias estructurales entre los agregados neutros e ionizados.

Después de comprobar la estabilidad estructural de los agregados relajados, se eleva la temperatura para comprobar la viabilidad de estas geometrías a las temperaturas típicas de formación ~ 700 K [34]. Este calentamiento se realiza muy rápido, típicamente en 0,1 ps. De esta forma la energía se comunica al sistema rápidamente. Alcanzada la temperatura objetivo, se continua la simulación a energía constante con un algoritmo *Verlet*, para equilibrar el

Structure	RMSE (Å)	Structure	RMSE (Å)
C ₁₂ N ₁₆	0.002*	C ₃₀ N ₄₀ -C3	0.012
C ₁₅ N ₂₁	0.015	C ₃₀ N ₄₀ -Cs	0.015
C ₁₈ N ₂₅	0.018	C ₃₀ N ₄₀ -C2v-1	0.014
C ₁₈ N ₂₆	0.014	C ₃₀ N ₄₀ -C2v-2	0.011
C ₁₈ N ₂₆ -Cs	0.020	C ₃₃ N ₄₄	0.014
C ₂₁ N ₂₈	0.015	C ₃₃ N ₄₄ -Cs	0.003
C ₂₄ N ₃₂	0.021	C ₃₆ N ₄₄	0.035
C ₂₇ N ₃₆	0.012	C ₃₆ N ₄₈	0.016
C ₃₀ N ₄₀	0.055	C ₅₄ N ₇₂	0.257

* en este caso el radio de la esfera de traslación en el test de estrés es de 0.05 Å. Con 0.1 Å se rompe un enlace Ntricoordinado-C

Tabla 4.4 – Error estándar de la posición atómica, en la aproximación GGA, entre las coordenadas relajadas y las coordenadas relajadas tras el test de estrés.

Structure	RMSE (Å)	Structure	RMSE (Å)
C ₁₂ N ₁₆	0.009	C ₃₀ N ₄₀ -C3	0.028
C ₁₅ N ₂₁	0.042	C ₃₀ N ₄₀ -Cs	0.011
C ₁₈ N ₂₅	0.045	C ₃₀ N ₄₀ -C2v-1	0.017
C ₁₈ N ₂₆	0.037	C ₃₀ N ₄₀ -C2v-2	0.025
C ₁₈ N ₂₆ -Cs	0.046	C ₃₃ N ₄₄	0.020
C ₂₁ N ₂₈	0.057	C ₃₃ N ₄₄ -Cs	0.036
C ₂₄ N ₃₂	0.015	C ₃₆ N ₄₄	0.022
C ₂₇ N ₃₆	0.024	C ₃₆ N ₄₈	0.067
C ₃₀ N ₄₀	0.041	C ₅₄ N ₇₂	0.021

Tabla 4.5 – Error estándar de la posición atómica, en la aproximación GGA, entre los agregado relajados con una carga neta de 1 e⁻ y los con carga neutra.

sistema a esa temperatura. Cuando tenemos estabilizado el sistema a una temperatura en torno a ~700 K, cambiamos el tipo de dinámica molecular. Con aquellas estructuras que han soportado el calentamiento y post-calentamiento, se realiza *dinámica molecular acelerada de fuerzas combinadas* [54] En este tipo de dinámica molecular se combinan pasos de dinámica completamente

convergidados auto-consistentemente, con pasos donde únicamente se usa la fuerza del funcional de Harris. Estos últimos son mucho más baratos desde un punto de vista computacional, de ahí que se denomine dinámica acelerada. Para más información acerca de este tipo de dinámica se recomiendan la lectura de [54], donde *Anglada et al* explican detalladamente los pormenores del método. Un punto crucial a la hora de usar este método es la elección del ratio entre los pasos acelerados y los convergidados. Debe comprobarse que las trayectorias⁸ no se alejan de una dinámica molecular con un algoritmo referencia, en este caso *Verlet*. De esta forma, dependiendo del sistema, un paso de ratio muy alto puede conducir a una dinámica irreal. En este caso, el ratio usado es de 5/1. Es decir, 5 pasos acelerados por cada uno que se converge por completo.

En las siguientes subsecciones se detallan las características de todas las estructuras, así como los resultados de las dinámicas moleculares para cada una de ellas. Sin embargo, resulta interesante en este momento diferenciar las estructuras en tres grupos, atendiendo a su comportamiento durante las dinámicas:

- i) Grupo I: Estructuras que terminan fragmentadas, rotas o cuya estructura final no es reconocible en comparación con las estructuras relajadas; bien sea durante el calentamiento, el post-calentamiento o la dinámica acelerada.
- ii) Grupo II: Aquellas donde algunos enlaces de la estructura se rompen durante las dinámicas realizadas, pero cuya estructura permanece básicamente igual y completamente reconocible.
- iii) Grupo III: Estructuras que mantienen estrictamente la geometría relajada, más allá de pequeñas variaciones en las distancias características debidas a modos de vibración, posiciones transitorias, etc, derivadas de la energía cinética.

Aunque vamos a hacer una completa descripción de cada una de las estructuras obtenidas, en la Tabla 4.6 se muestran conjuntamente algunas características de los agregados para su posible comparación: el grupo de simetría al que pertenecen, en la notación de Schönflies, con una tolerancia en la desviación

⁸se entiende como trayectoria las coordenadas atómicas, tanto absolutas como relativas, en función del tiempo

máxima menor de 0.05 Å en todos los casos excepto para el $C_{15}N_{21}$ y $C_{18}N_{26}$, donde se fija en 0,3 Å para obtener simetría distinta de C1; la estequiometría, definida como el ratio entre el número de carbonos y nitrógenos; el tamaño del agregado, donde se usan distintas dimensiones dependiendo de la forma específica de cada uno de ellos; la energía de formación por átomo; la viabilidad de cada estructura, con una forma reconocible, a 700 K; el tiempo de dinámica molecular durante el cual se mantiene la estructura; y el tamaño de la banda prohibida de energía, expresada como la diferencia entre los valores *DFT* de la energía de los auto-estados inmediatamente superior e inmediatamente inferior al nivel de Fermi (*LUMO*, del inglés "*lowest unoccupied molecular orbital*", y *HOMO*, del inglés "*highest occupied molecular orbital*", respectivamente). A partir de este momento, las estructuras isómeras serán denominadas con su estequiometría seguida de su grupo de simetría, *f* para una identificación unívoca.

Una magnitud física apropiada para estudiar la viabilidad de estos agregados es la energía de formación. La podemos calcular como la diferencia entre la energía total de las estructuras y un potencial químico adscrito a cada especie atómica de la estructura:

$$E_F = E(C_nN_m) - n\mu_C - m\mu_N \quad (4.1)$$

donde $E(C_nN_m)$ es la energía total del agregado en las coordenadas relajadas, n y m son el número de carbonos y nitrógenos respectivamente, μ_C y μ_N los potenciales químicos para el carbono y el nitrógeno. En este caso, se elige el potencial químico del carbono como la energía por átomo de carbono en el grafito. Para el nitrógeno se usa el mismo criterio en el nitrógeno molecular. La Fig. 4.5, muestra la energía de formación en función del número de átomos. Como referencia se ha incluido, en trazo discontinuo, la energía de formación de la una lámina aislada de $g-C_3N_4$, 0,209 eV/at. Las energías de formación de los agregados son endotérmica respecto a la lámina aislada. Algo esperado, debido a que la curvatura de los agregados es desfavorable energéticamente. La energía disminuye con las dimensiones del agregado. Se puede observar que los agregados abiertos tienen una energía de formación menor que los que los cerrados. La parte semi-abierta de esos agregados puede considerarse localmente no curvada y no contribuyen a aumentar la energía. Los agregados no estequiométricos también presentan energías menores.

	Grupo	esteq.	Tamaño (Å)		E _{For}	Temp.	DM	ΔE _{H-L}
	Sim.	(nC/mN)	min	max	(eV/at)	700 K	(ps)	(eV)
(C ₃ N ₄) _∞		0.75	-	-	0.209	-	-	2.44
C ₁₂ N ₁₆	Td	0.75	4.7 (d)	4.7 (d)	0.987	×	-	0.15
C ₁₅ N ₂₁	C3v	0.71	5.0 (d)	5.8 (l)	0.619	✓	0.2	0.53
C ₁₈ N ₂₅	C3v	0.72	4.6 (d)	7.0 (l)	0.605	×		0.49
C ₁₈ N ₂₆	S6	0.69	3.9 (h)	8.2 (d)	0.517	✓	>5.5 (>10.0)	1.01
C ₁₈ N ₂₆	Cs	0.69	5.2 (h)	8.2 (l)	0.495	✓	0.4	0.32
C ₂₁ N ₂₈	C3v	0.75	4.6 (d)	8.1 (l)	0.656	×	2.0 (1.3)	0.17
C ₂₄ N ₃₂	S4	0.75	4.7 (d)	6.9 (l)	0.396	✓	2.0	1.59
C ₂₇ N ₃₆	C3h	0.75	5.7 (h)	8.9 (d)	0.565	✓	1.0	0.68
C ₃₀ N ₄₀	C1	0.75	8.2 (d)	8.7 (d)	0.387	✓	>2.5	0.30
C ₃₀ N ₄₀	C3	0.75	5.1 (h)	8.9 (d)	0.499	✓	>4.0	1.37
C ₃₀ N ₄₀	Cs	0.75	5.2 (d)	12.1 (l)	0.521	×	-	0.14
C ₃₀ N ₄₀	C2v	0.75	5.1 (h)	12.6 (l)	0.554	✓	-	0.21
C ₃₀ N ₄₀	C2v	0.75	4.8 (h)	11.3 (l)	0.550	×	-	0.14
C ₃₃ N ₄₄	C1	0.75	6.3 (h)	10.4 (l)	0.493	✓	>3.6 (>2.3)	0.14
C ₃₃ N ₄₄	Cs	0.75	7.4 (2b)	10.8 (2b)	0.485	✓	5.0	0.25
C ₃₆ N ₄₄	Th	0.82	8.1 (d)	9.2 (d)	0.333	✓	-	2.08
C ₃₆ N ₄₈	Th	0.75	8.4 (d)	9.6 (d)	0.436	✓	>1.9	0.92
C ₅₄ N ₇₂	D3h	0.75	5.1 (h)	13.7 (d)	0.386	✓	-	0.19

Tabla 4.6 – Composición y propiedades de los agregados propuestos. Grupo de simetría en la notación de Schönflies, con una desviación máxima que oscila entre 0,0 Å y 0,3 Å. Coeficiente estequiométrico, calculado como el ratio entre carbono y nitrógeno del agregado. Dos valores de las dimensiones características de la estructura; la letra en paréntesis indica la dimensión usada atendiendo a: diametro (d), longitud (l), altura (h), semi-eje mayor de una elipse (a) y semi-eje menor (b). Energía de formación relativa al grafito y al nitrógeno molecular. Viabilidad de la estructura para alcanzar ~ 700 K con una estructura reconocible. Longitud de la dinámica molecular (recocido) usando LDA (simulaciones en GGA entre paréntesis). Sobre algunos agregados no se realizó dinámica molecular por el alto coste computacional. Valor del gap, calculado como la distancia entre los auto-estados DFT HOMO-LUMO.

A la vista de la importancia de la curvatura en la formación de los agregados, que se reflejará también en la estabilidad durante las dinámicas moleculares,

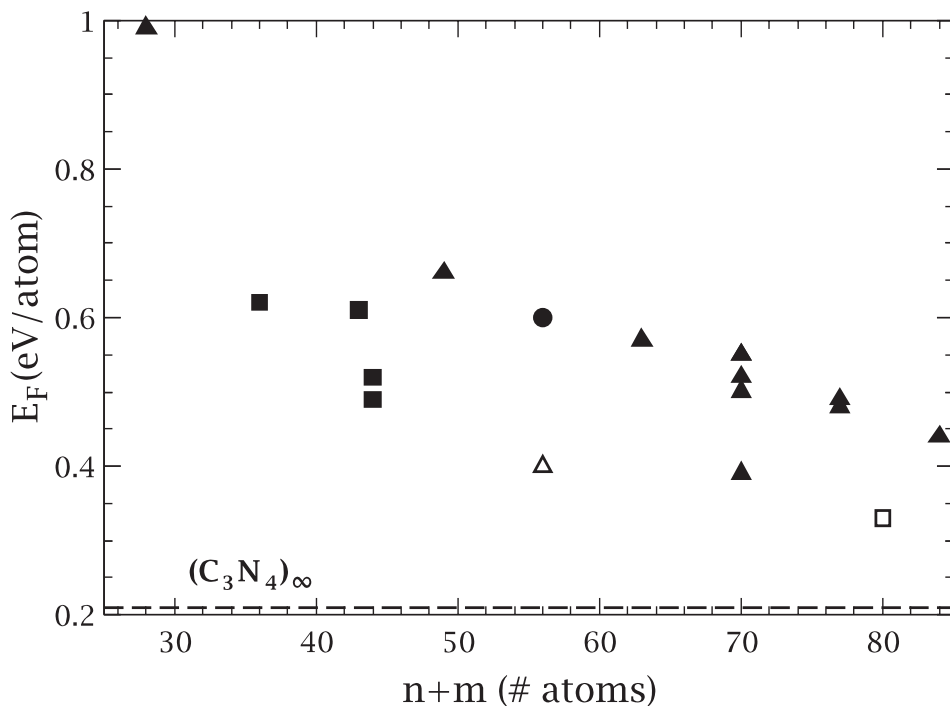


Figura 4.5 – Energía de formación de los agregados relajados en función del número de átomos. Los triángulos y los cuadrados corresponden a estructuras con perfecta estequiometría C_3N_4 y sin ella, respectivamente. Los símbolos vacíos representan estructuras semi-abiertas. El círculo representa a una estructura sugerida en [43], basada en la estructura $\beta-C_3N_4$. La línea discontinua corresponde a la energía de formación de una lámina aislada de $g-C_3N_4$.

es conveniente definir un parámetro para su descripción. De la lámina infinita sabemos que los nitrógenos triplemente enlazados presentan una configuración coplanar sp^2 con carbonos de las s-triazinas. En los agregados, debido a la curvatura, se pierde esta coplanaridad. Podemos usar esto para definir un parámetro, Dsp^2 , que describa la curvatura local como la distancia de separación del nitrógeno respecto al plano virtual que formarían los tres carbonos enlazantes, si estuvieran dispuestos en una hibridación sp^2 perfecta. Debido a la variedad de formas de los agregados y a las distintas curvaturas que presentan, no solo entre ellos sino dentro de ellos, no resulta conveniente dar un único valor de este parámetro para cada agregado, ya que la dispersión puede ser tan grande que desvirtúe la descripción. Por tanto, cuando nos referimos a este parámetro,

usamos un rango de valores que va desde el mínimo hasta el máximo de los calculados en todos los nitrógenos triplemente enlazados del agregado. Es evidente que cuanto más homogéneos sean estos valores, cuanto más próximos estén máximo y mínimo, más cercana a una esfera serán las geometrías de los agregados.

$C_{12}N_{16}$

En la Fig. 4.6 se muestra el más pequeño de los agregados que se revela estable a la relajación y a los test de estrés, $C_{12}N_{16}$. Tiene una estequiometría perfecta de cuatro unidades de s-triazina y 4 nitrógenos conectores triplemente enlazados. Es una estructura casi esférica de 4,7 Å de diámetro y energía de formación de 0,99 eV/at. Debido a su pequeño tamaño muestra una alta curvatura, que se ve reflejada en el parámetro de deformación Dsp^2 constante de 0,46 Å. A causa a esta alta y constante curvatura la estructura se rompe durante el rápido calentamiento a 700 K y lo hace en uno de los enlaces a los que el parámetro se refiere. Tras solo 31 pasos de dinámica molecular la ruptura del enlace lleva a la apertura total de la estructura. De acuerdo con la clasificación anteriormente propuesta se incluye dentro de las estructuras del grupo I.

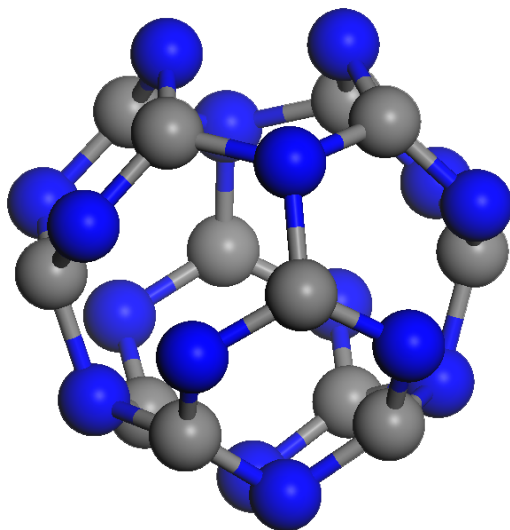


Figura 4.6 – Agregado $C_{12}N_{16}$. Su grupo de simetría es T_d , sin desviación. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

$C_{15}N_{21}$

En la Fig. 4.7 se muestra el agregado más pequeño no estequiométrico. Su energía de formación por molécula es sensiblemente más baja que para el $C_{12}N_{16}$, 0,62 eV/at. La estructura esta formada por cinco anillos s-triazina, tres nitrógenos triplemente enlazados y tres doblemente enlazados. Su forma es un cilindro corto de 5,0 Å de diámetro y 5,8 Å de longitud en el que ambas bases del cilindro están formadas por una s-triazina. Una de ellas enlaza a través de los tres nitrógenos triples con otras tres s-triazinas, mientras que la otra lo hace a través 3 nitrógenos dobles. Esta doble coordinación rompe la estequiometría, obteniéndose un ratio de 0,71. Esta configuración implica una mayor curvatura, en torno a 0,44 Å para el parámetro Dsp^2 , en la parte donde los nitrógenos son triplemente coordinados. La estructura comienza a romperse en esa zona, aunque no lo hace explícitamente en un enlace de nitrógeno triple, sino en un enlace nitrógeno-carbono intra-s-triazina. Aunque la estructura se mantiene durante el calentamiento a 700 K, comienza a romperse casi de inmediato, tras solo 0,2 ps de dinámica molecular. Por tanto, también forma parte del grupo I.

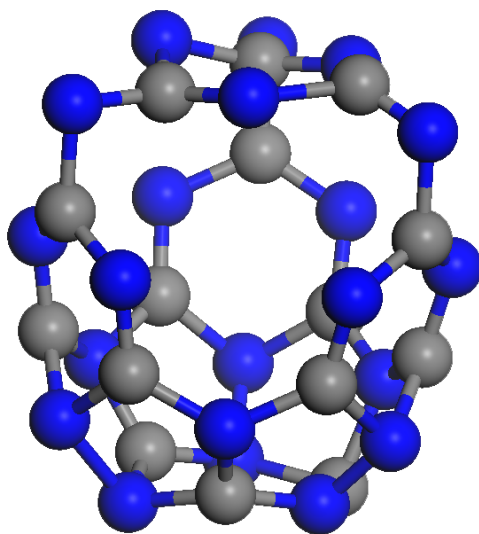


Figura 4.7 – Agregado $C_{15}N_{21}$. Se necesita aumentar la tolerancia hasta 0,3Å para asignar simetría $C3v$. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

$C_{18}N_{25}$

El $C_{18}N_{25}$, Fig. 4.8, es el más pequeño de un grupo de agregados cilíndricos que recuerdan a nanotubos capados. El diámetro es de 4,6 Å y la longitud de 7,0 Å. No es estequiométrico, su ratio es 0,72, y está compuesto por seis s-triazinas, cuatro nitrógenos triplemente enlazados y tres doblemente. Su energía de formación es de 0,61 eV/at. La parte cilíndrica está compuesta por tres s-triazinas que conectan con otras tres, a través de nitrógenos, rotadas entre ellas 60° en torno al eje del cilindro. La base abierta del cilindro finaliza en tres nitrógenos doblemente enlazados, que esperarían conectar con otra unidad de tres s-triazinas, mientras que la base capada se cierra con un nitrógeno triple que rompe la estequiometría. Este enlace, con un parámetro Dsp^2 de 0,49 Å, es el más forzado y se rompe rápidamente durante el calentamiento, en tan solo 80 pasos de dinámica. Esto implica que el agregado no alcance los 700 K manteniendo la estructura y sea incluido en el grupo I.

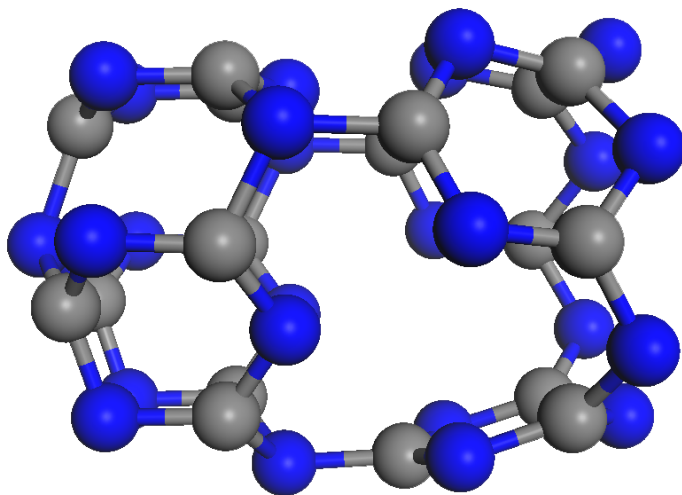


Figura 4.8 – Agregado $C_{18}N_{25}$. Grupo de simetría $C3v$, con desviación máxima de 0,04 Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

 $C_{18}N_{26}$

Se trata de un esferoide oblató, cuyo eje mayor es de 6,9 Å y su eje menor de 3,9 Å, que presenta un exceso de 2 nitrógenos respecto a la estequiometría

C_3N_4 , Fig. 4.9. La estructura esta formada por dos conjuntos de tres anillos s-triazina unidas por un nitrógeno, de la misma forma que en la lámina infinita, enfrentados y rotados 60° , lo que confiere un eje de simetría C_3 . Los dos partes se unen a través de seis nitrógenos doblemente enlazados, lo que provoca cierta curvatura en la estructura. Aparte de esta curvatura, las s-triazinas adoptan un ángulo de torsión respecto al plano infinito, a semejanza de las palas del rotor principal de un helicóptero. La doble coordinación de los seis nitrógenos que unen ambas mitades confieren al agregado una flexibilidad angular que ayuda a la estabilidad estructural durante las dinámicas moleculares. Además el parámetro de desviación es muy pequeño para los dos únicos nitrógenos triples, $0,28 \text{ \AA}$. Todo esto se traduce en una energía de formación pequeña ($0,52 \text{ eV/at}$) para el número de átomos, Fig. 4.5, y hace que en las dinámicas se muestre como la más estable de todas las estructuras estudiadas. Las dinámicas moleculares realizadas a 700 K durante $5,5 \text{ ps}$ y $10,0 \text{ ps}$, en las aproximaciones *LDA* y *GGA* respectivamente, muestran una estabilidad total, sin rupturas de enlace ni grandes deformaciones. Podemos incluirlo en el grupo III y concluir que el $C_{18}N_{26}$ es estable a la temperatura de formación experimental. Está es la razón por la que, en el siguiente apartado, se elige este agregado para estudiar la adsorción en superficies metálicas.

$C_{18}N_{26}$ -Cs

Estructura isómera a la anterior que presenta simetría respecto al plano transversal *XZ*, como se puede comprobar en la Fig. 4.10. Al igual que su isómera, está compuesta por seis s-triazinas, dos nitrógenos trípemente enlazados y seis doblemente enlazados; sin embargo, su disposición geométrica le hace menos compacta, $5,2 \text{ \AA}$ de altura y $8,2 \text{ \AA}$ de longitud, pudiendo considerarse semi-abierta por su base. Su energía de formación es ligeramente inferior a la del $C_{18}N_{26}$, $0,49 \text{ eV/at}$. Los nitrógenos triples están más forzados geoméricamente y presentan un parametro Dsp^2 de $0,36 \text{ \AA}$ y $0,47 \text{ \AA}$, siendo este último donde rompe el primer enlace en las dinámicas moleculares. El agregado mantiene la estructura durante el calentamiento a 700 K , pero muestra una baja estabilidad en las dinámicas aceleradas. Durante los primeros $0,4 \text{ ps}$ se rompen enlaces y se pierde la estructura. Pertenece, por tanto, al grupo I.

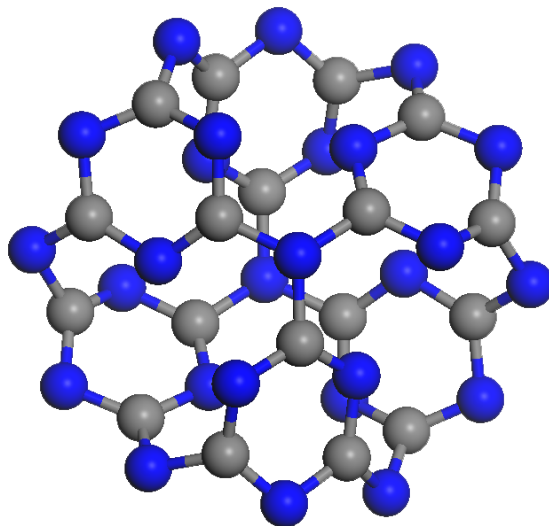


Figura 4.9 – Agregado $C_{18}N_{26}$. Grupo de simetría S_6 , con desviación máxima de $0,01 \text{ \AA}$. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

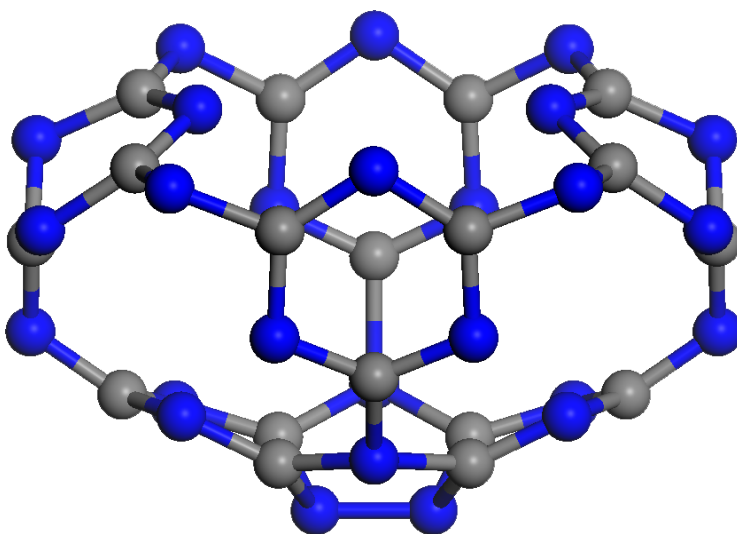


Figura 4.10 – Agregado $C_{18}N_{26}$ -Cs. Grupo de simetría C_s , con desviación máxima de $0,01 \text{ \AA}$. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

$C_{21}N_{28}$

Esta estructura es idéntica al $C_{18}N_{25}$, agregando una s-triazina en la parte no tapada del aquel cilindro, Fig. 4.11. Esta s-triazina le confiere una estequiometría C_3N_4 perfecta. Los tres nitrógenos doblemente enlazados que presentaba el $C_{18}N_{25}$ son los que enlazan con la s-triazina agregada. El diámetro es el mismo y la longitud del cilindro aumenta hasta 8,1 Å. La energía de formación (0,67 eV/at) es más alta que para $C_{18}N_{25}$, tanto en términos absolutos como en relativos; ya que al tener un número mayor de átomos se espera una energía de formación menor. Esto no ocurre porque la curvatura se mantiene constante respecto al $C_{18}N_{25}$. Sin embargo, la inclusión de la s-triazina en una de las bases del cilindro añade estabilidad al agregado en las dinámicas. Aunque se rompe un enlace antes de alcanzar los 700 K, la estructura continua siendo reconocible en las dinámicas moleculares durante 2 ps en *LDA* y 1,3 ps en *GGA*. En el enlace roto interviene el mismo nitrógeno tri-coordinado que en el caso de $C_{18}N_{25}$, que tiene un Dsp^2 prácticamente idéntico al de la estructura menor. Pasados estos tiempos la estructura pierde la estructura y por esa razón la incluimos en el grupo I, aún cuando 2,0 ps podrían hacernos pensar en una estabilidad apreciable.

 $C_{24}N_{32}$

El $C_{24}N_{32}$ es un agregado semi-abierto por sus laterales que recuerda a una caja de cartón abierta por ambas tapas, Fig. 4.12. Su forma puede entenderse como una subunidad de un tubo de 4,7 Å de diámetro y 6,9 Å de longitud. Esta formado por 8 s-triazinas, 4 nitrógenos triplemente enlazados y 4 doblemente. A través de estos últimos se enlazarían, y de hecho lo hacen como veremos en secciones posteriores, subunidades idénticas rotadas 90° para conformar un tubo. Sus nitrógenos triples tienen un Dsp^2 de 0,43 Å. Su energía de formación es muy baja, 0,40 eV/at, más aún si se compara con su alta curvatura. Su comportamiento en las dinámicas es parecido al agregado cilíndrico $C_{21}N_{28}$. Aunque alcanza los 700 K sin ruptura de enlaces, durante la posterior dinámica molecular se rompen enlaces de las s-triazinas *frontera*. Sin embargo la geometría es plenamente reconocible hasta los 2 ps de dinámica molecular. Llegado a ese punto, nuevas rupturas de enlace implican desnaturalización de la estructura, incluyendo este agregado en el grupo I.

Con la misma metodología se ha tratado una estructura isómera propuesta por

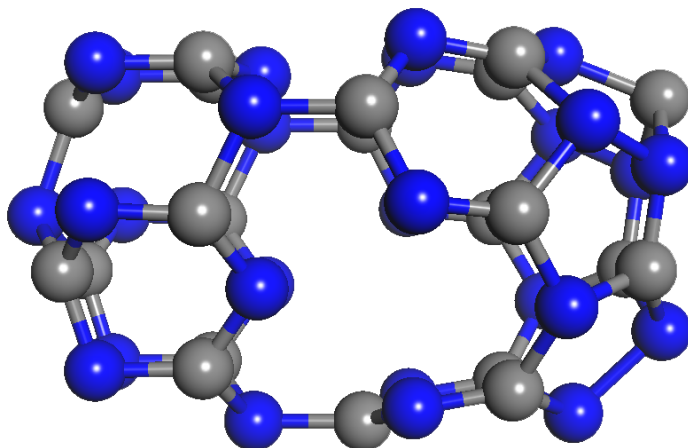


Figura 4.11 – Agregado $C_{21}N_{28}$. Se necesita aumentar la tolerancia hasta $0,3\text{\AA}$ para asignar simetría C_{3v} . En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

Dos Santos y Alvarez [43]. Este agregado está basado en la estructura β - C_3N_4 , en la que se unen anillos C_4N_4 . Las relajaciones muestran distancias de enlace menores que la referencia ($\sim 3\text{-}4\%$) y su forma geométrica puede considerarse una esfera de $7,1\text{ \AA}$ de diámetro. Su energía de formación ($0,60\text{ eV/at}$) es mayor que la de los agregados más estables que aquí se presentan. En las dinámicas moleculares realizadas, la estructura comienza a romperse cuando se alcanzan 2 ps a 700 K .

$C_{27}N_{36}$

La forma de esta estructura es una estrella de tres puntas con un diámetro de $8,9\text{ \AA}$ y $5,9\text{ \AA}$ de anchura y posee un eje de simetría C_3 . Está compuesta por

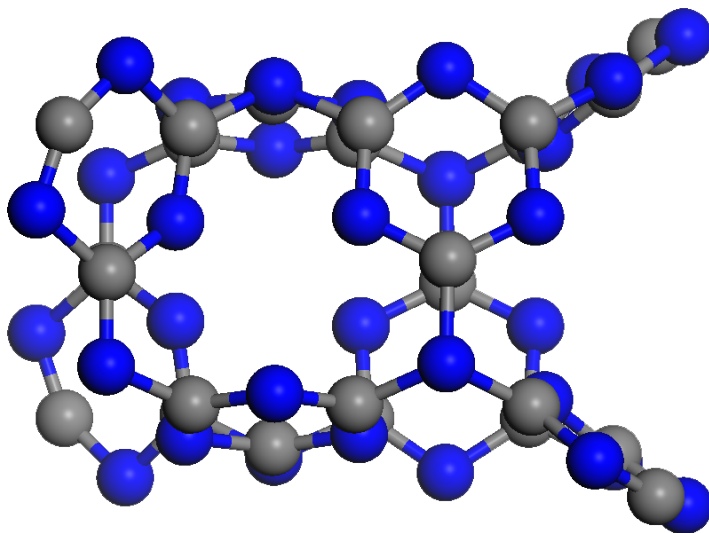


Figura 4.12 – Agregado $C_{24}N_{32}$. Grupo de simetría S_4 , con desviación máxima menor que 10^{-3} Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

nueve anillos s-triazina y nueve nitrógenos triplemente enlazados. El parámetro Dsp^2 de todos ellos es de 0,42-0,43 Å, lo que implica que están bastante forzados geoméricamente. La energía de formación es de 0,65 eV/at. Durante el calentamiento se rompen tres enlaces de los nitrógenos triples, uno en cada punta de la estrella; sin embargo, es el único cambio estructural y la geometría se mantiene así durante el calentamiento, posterior estabilización y 1,0 ps de dinámica molecular acelerada a 700 K. Transcurrido ese tiempo nuevas rupturas de enlaces tienen lugar, la estructura pierde su forma y se fragmenta. De nuevo, este agregado pertenece al grupo I.

$C_{30}N_{40}$

Es el primero de una serie de agregados isómeros que presentan características diferentes. Su forma es casi esférica, Fig. 4.14, con un diámetro que varía entre 8,2 Å y 8,7 Å. Esta estructura contiene 10 s-triazinas, seis nitrógenos triplemente enlazados y cuatro doblemente enlazados. Los nitrógenos dobles implican que la estructura esférica sea ligeramente abierta, como si a una naranja se le quitara un gajo. La energía de formación es una de las más bajas de todas las estructuras

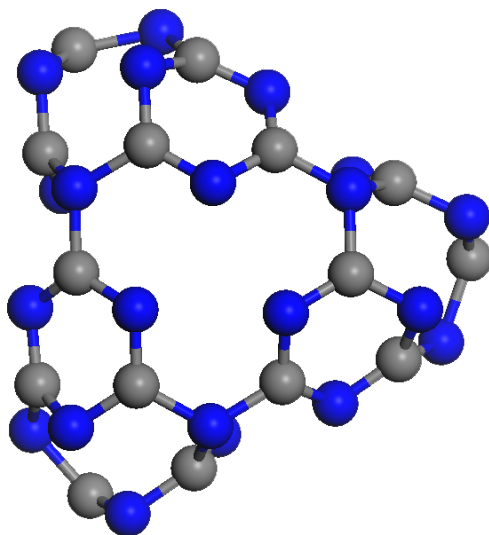


Figura 4.13 – Agregado $C_{27}N_{36}$. Grupo de simetría $C3h$, con desviación máxima de $0,03 \text{ \AA}$. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

y la más baja de entre sus isómeras, $0,39 \text{ eV/at}$. El hecho de ser semi-abierta puede favorecer este bajo valor, ya que la parte semi-abierta de la estructura los átomos de nitrógeno están más separados y las posibles repulsiones entre las densidades electrónicas de los pares solitarios de los nitrógenos deben ser menor. El parámetro Dsp^2 toma valores entre $0,38 \text{ \AA}$ y $0,44 \text{ \AA}$. Las dinámicas moleculares muestran una buena estabilidad de la estructura a 700 K . Durante más de $2,5 \text{ ps}$ se rompe algún enlace, que se recupera inmediatamente, y su geometría es perfectamente reconocible. Las rupturas temporales de enlaces se pueden achacar a las fluctuaciones de energía cinética en los átomos. Esta estructura pertenece al grupo II.

$C_{30}N_{40}$ -C3

Este isómero tiene una coordinación perfecta de 10 s-triazinas y 10 nitrógenos triplemente enlazados. Su forma, en su proyección sobre el plano XY de la Fig. 4.15, recuerda a un triángulo isósceles redondeado en sus vértices; mientras que en las otras proyecciones es un esferoide oblato. Siguiendo esta descripción, sus dimensiones son $8,9 \text{ \AA}$ de diámetro para un círculo que circunscribiría el triángulo y $5,1 \text{ \AA}$ para el eje menor del esferoide. La estructura posee un eje de

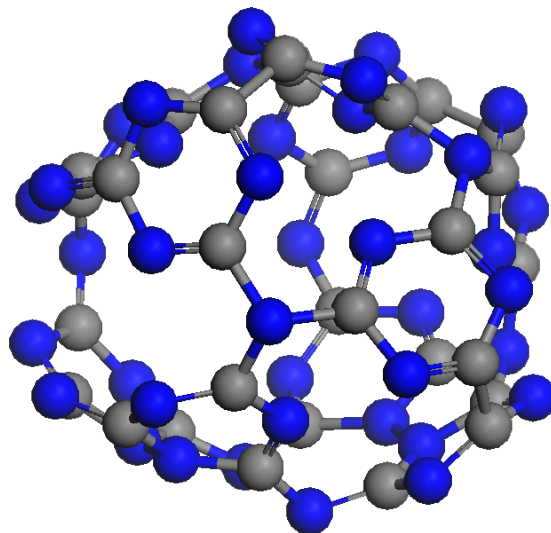


Figura 4.14 – Agregado $C_{30}N_{40}$. La única simetría que presenta es la identidad, $C1$. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

simetría $C3$ que pasa por el nitrógeno central. La energía de formación es de 0,50 eV/at y el parámetro Dsp^2 varía entre 0,30 Å, para los nitrógenos de la parte de superior e inferior, y 0,42-0,44 Å para los nitrógenos periféricos, los cuales otorgan la curvatura necesaria para obtener una estructura cerrada. Las dinámicas moleculares muestran que durante más de 4 ps la estructura es completamente estable, sin ruptura de enlaces ni grandes deformaciones. Junto con el $C_{18}N_{26}$ es el agregado más estable, formando parte del grupo III.

$C_{30}N_{40}$ -Cs

Es una estructura cilíndrica, Fig. 4.16, de 5,2 Å de diámetro, suponiendo un cilindro que confina la estructura exteriormente, y de 12,1 Å de longitud. Puede considerarse un derivado, desde un punto de vista estructural, de $C_{21}N_{28}$ al que se le ha insertado una nueva unidad de tres s-triazinas y tres nitrógenos triplemente enlazados. Su energía de formación es de 0,52 eV/at y los parámetros Dsp^2 del mismo orden que los otros agregados cilíndricos. Cuando es sometido a las dinámicas moleculares se muestra muy inestable, no consiguiendo mantener la estructura antes de alcanzar los 700 K.

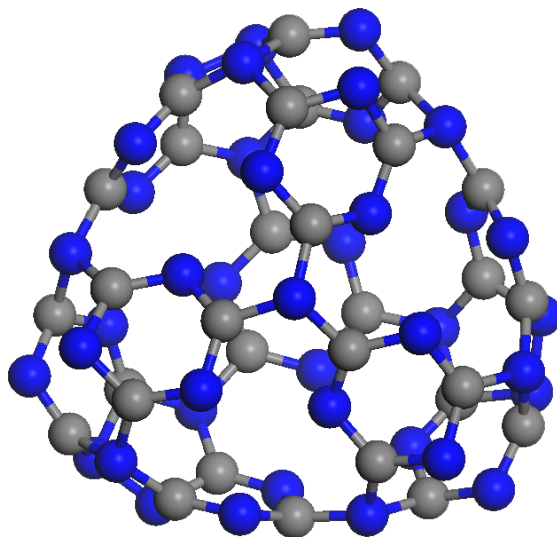


Figura 4.15 – Agregado $C_{30}N_{40}$ -C₃. Grupo de simetría C₃, con desviación de 0,01 Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

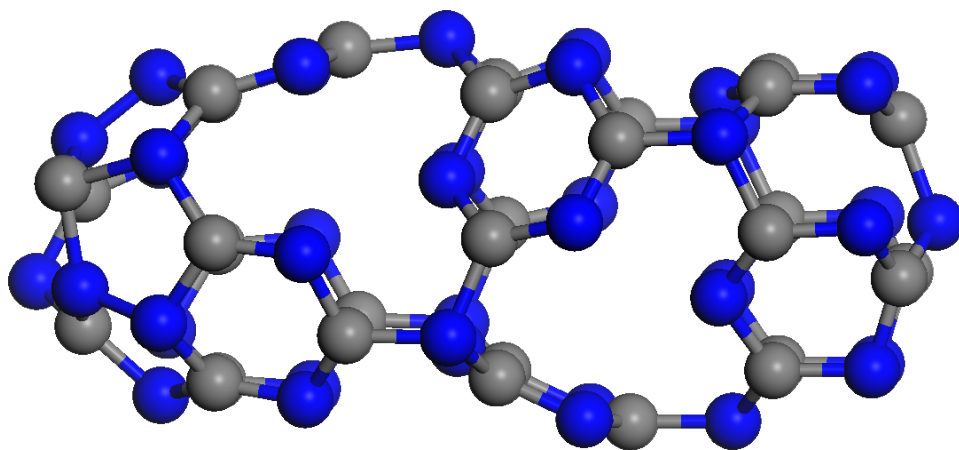


Figura 4.16 – Agregado $C_{30}N_{40}$ -Cs. Grupo de simetría Cs, con desviación máxima menor que 10^{-3} Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

$C_{30}N_{40}$ -C2v-1

Esta estructura con forma de turbante, Fig. 4.17, posee una coordinación perfecta de 10 s-triazinas y 10 nitrógenos triplemente enlazados. Se trata de un agregado molecular de alta simetría con un eje C_2 y un plano vertical, YZ en la figura. Las dimensiones características en el plano vertical, proyección que muestra la figura, son una longitud de 12.6 Å y una altura de 5,1 Å. La estructura está bastante forzada geoméricamente y en algunas partes la curvatura es bastante grande. Esto se refleja en el parámetro Dsp^2 , que varía de 0,27 Å para los dos nitrógenos superiores y entre 0,41 Å y 0,48 Å para el resto. La energía de formación (0.55 eV/at), al igual que la de su homóloga $C_{30}N_{40}$ -C2v-2, es la más alta de todas las estructuras isómeras $C_{30}N_{40}$. La estructura alcanzaba los 700 K en las dinámicas moleculares sin cambios sustanciales ni ruptura de enlaces.

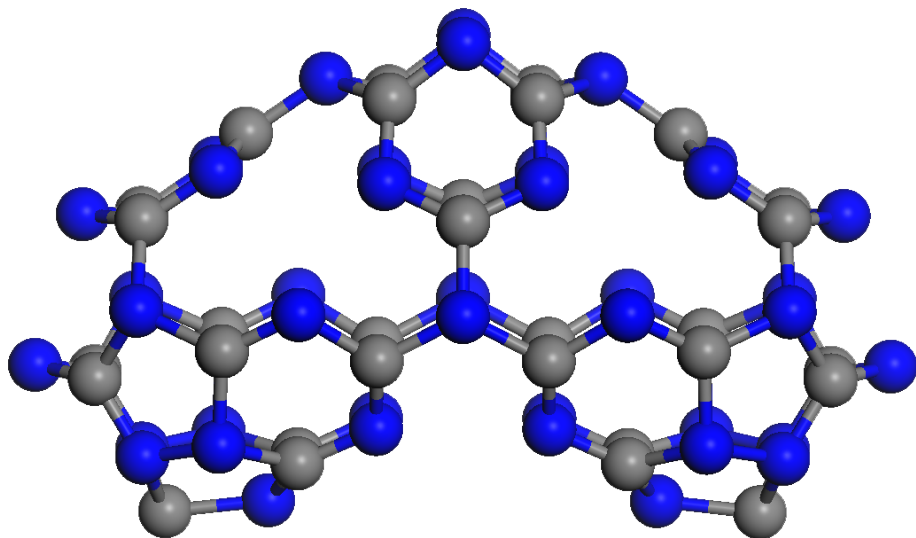


Figura 4.17 – Agregado $C_{30}N_{40}$ -C2v-1. Grupo de simetría C_{2v} , con desviación máxima menor que 10^{-3} Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

 $C_{30}N_{40}$ -C2v-2

Comparte con la anterior, además de la composición química, coordinación perfecta, forma general y simetría, ya que tiene un eje C_2 y un plano de simetría. Este plano corresponde al YZ en la Fig. 4.18. Mientras que la energía de formación es prácticamente la misma, 0,55 eV/at, sus parámetros Dsp^2 son

algo mayores que en su homóloga, 0,28 Å para los poco forzados y entre 0,45 Å y 0,48 Å para el resto. Esto implica una estructura ligeramente más forzada geométricamente. De hecho esta estructura rompe dos enlaces antes de alcanzar los 700 K en las dinámicas moleculares, aún conservando su forma.

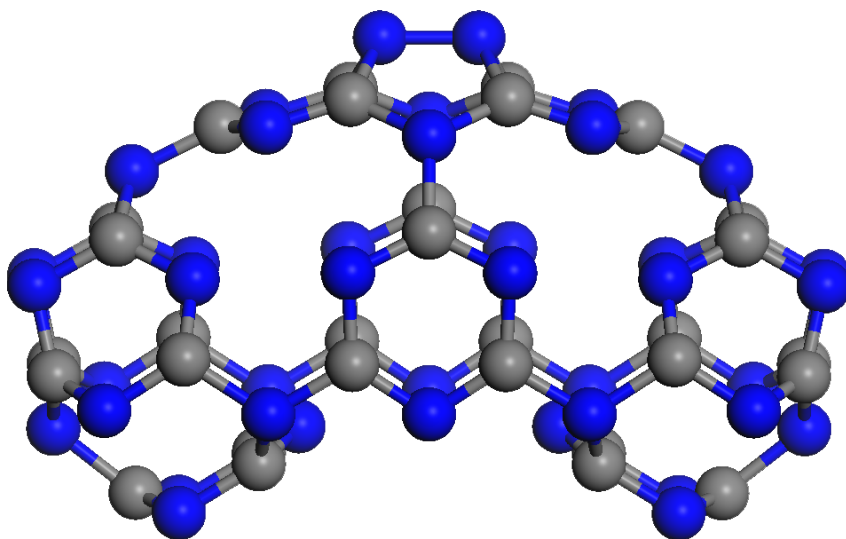


Figura 4.18 – Agregado $C_{30}N_{40}-C_{2v}-2$. Grupo de simetría C_{2v} , con desviación máxima menor que 10^{-3} Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

$C_{33}N_{44}$

Agregado estequiométrico y de coordinación perfecta que no presenta simetría. No tiene una forma geométrica reconocible y sus distancias características, 6,3 Å de altura y 10,4 Å de longitud, se refieren a la proyección mostrada en la Fig. 4.19. Su energía de formación es de 0,49 eV/A y la estructura esta poco forzada geométricamente. Los valores de Dsp^2 varían entre 0,20 Å y 0,47 Å. Esto implica que tan solo localmente, en 4 de los 11 nitrógenos tríplememnte coordinados el Dsp^2 sobrepasa los 0,3 Å, y aparece una cierto estrés geométrico local. Estas razones le confieren una estabilidad grande durante las dinámicas moleculares a 700 K. Se integra en el grupo II porque aparece alguna ruptura de enlace que se recupera con posterioridad. La estructura puede considerarse estable y sin grandes deformaciones en ambas aproximaciones,

corroborado durante los más de 3,6 ps y 2,3 ps de dinámica molecular realizados en la aproximaciones *LDA* y *GGA*, respectivamente.

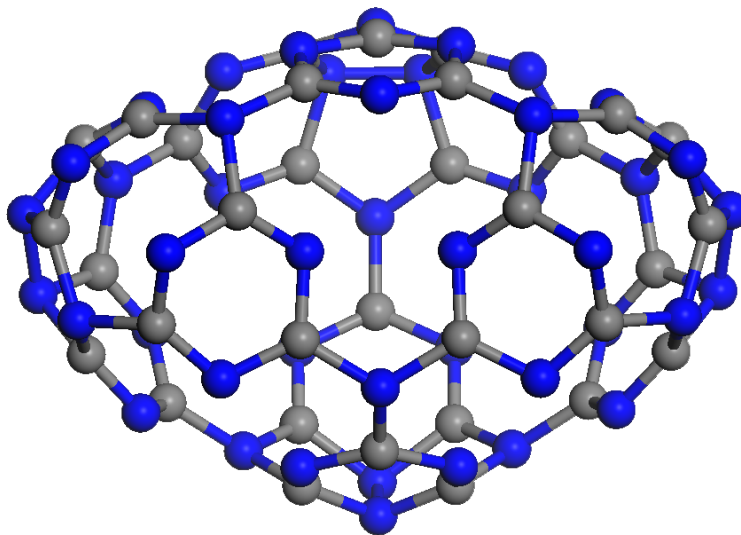


Figura 4.19 – Agregado $C_{33}N_{44}$. La única simetría que presenta es la identidad, *C1*. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

$C_{33}N_{44}$ -Cs

Estructura isómera a la anterior que presenta simetría respecto al plano *XZ* de la Fig. 4.20 (en donde la estructura ha sido proyectada en el plano *YZ*). La energía de formación es muy parecida a su isómera, 0,49 eV/at, pero sus parámetros Dsp^2 , entre 0,24 Å y 0,45 Å y con solo dos de los 11 por debajo de 0,3 Å, evidencian una geometría un poco más forzada. Esto se comprueba en las dinámicas moleculares, donde se rompen y no se recuperan dos enlaces simétricos respecto del plano; que además, son los de mayor valor de Dsp^2 . A pesar de estas rupturas, que hacen más abierta la estructura, su forma se mantiene plenamente reconocible por más de 5,0 ps, por lo que es incluida en el grupo II, a semejanza de su isómera.

$C_{36}N_{44}$

Agregado no estequiométrico de ratio 0,82, Fig. 4.21. Esta compuesto por 12 s-triazinas y ocho nitrógenos triplemente enlazados. Tiene forma de esfera

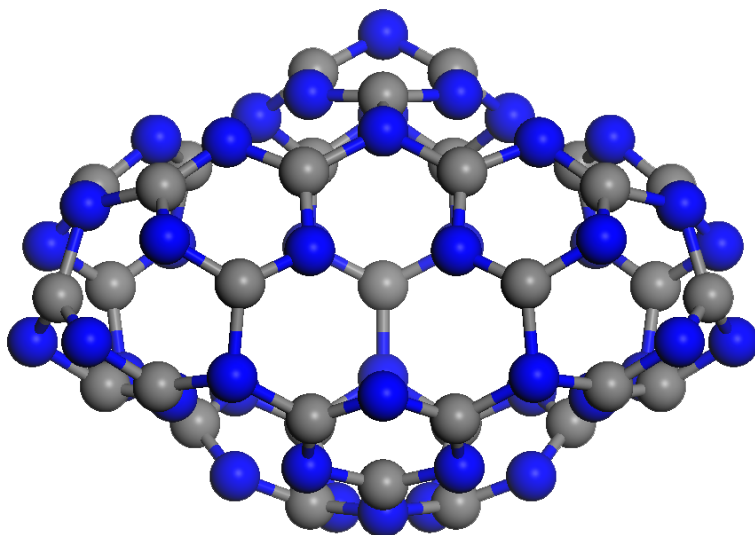


Figura 4.20 – Agregado $C_{33}N_{44}$ -Cs. Grupo de simetría Cs, con desviación máxima de 0,08 Å. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

estrellada con un diámetro interior de 8,4 Å y una distancia entre puntas de 9,2 Å. Las s-triazinas de las puntas enlazan entre ellas mediante enlaces carbono-carbono. Su energía de formación es la más pequeña en valor absoluto, 0,33 eV/at. Posee tres planos de simetría perpendiculares entre ellos, razón por la cual todos los nitrógenos triples tienen el mismo parámetro Dsp^2 (0,43 Å). La estructura sobrevive al calentamiento rápido a 700K sin ninguna rotura de enlace. Sin embargo, no se realizaron ulteriores dinámicas moleculares.

$C_{36}N_{48}$

Estructura de alta simetría, Th sin desviación, con estequiometría y coordinación perfectas. Es prácticamente una esfera perfecta, Fig. 4.22, donde la distancia mínima y máxima entre átomos enfrentados es 8,4 y 9,6 Å, respectivamente. Su energía de formación es 0,44 eV/at. Su forma esférica implica una total homogeneidad para los parámetros Dsp^2 , así como un valor pequeño (0,24 Å). Las dinámicas realizadas con este agregado muestran una gran estabilidad a 700 K durante casi 2 ps. No aparecen rupturas de enlace, ni deformaciones, por lo que se clasifica en el grupo III.

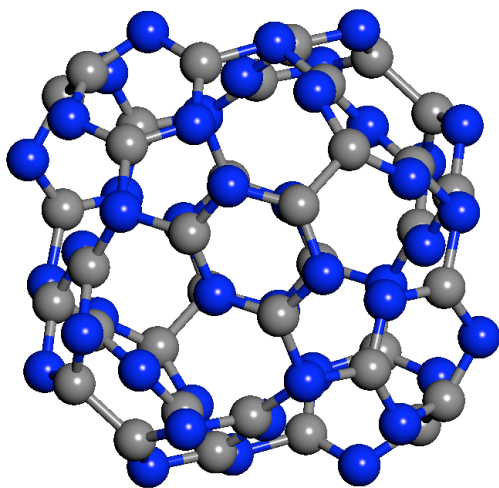


Figura 4.21 – Agregado $C_{36}N_{44}$ -Cs. Grupo de simetría Th sin desviación. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

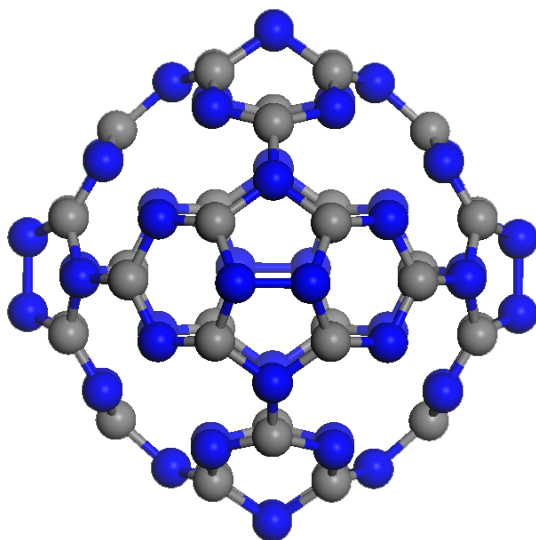


Figura 4.22 – Agregado $C_{36}N_{48}$. Grupo de simetría Th , con desviación máxima de $0,08 \text{ \AA}$. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

$C_{54}N_{72}$

Es la más grande de las estructuras exploradas, Fig. 4.23. Su forma de disco grueso le confiere un eje de simetría C_3 , pero implica también valores muy altos del parámetro Dsp^2 ($0,50\text{\AA}$) para los nitrógenos que conectan parte superior e inferior. Su energía de formación es pequeña en valor absoluto, $0,39\text{ eV/at}$, pero más grande de lo esperado respecto al número de átomos, ver Fig. 4.5. La estructura soporta el calentamiento a 700 K , pero se descartaron realizar otras dinámicas moleculares debido al alto coste computacional.

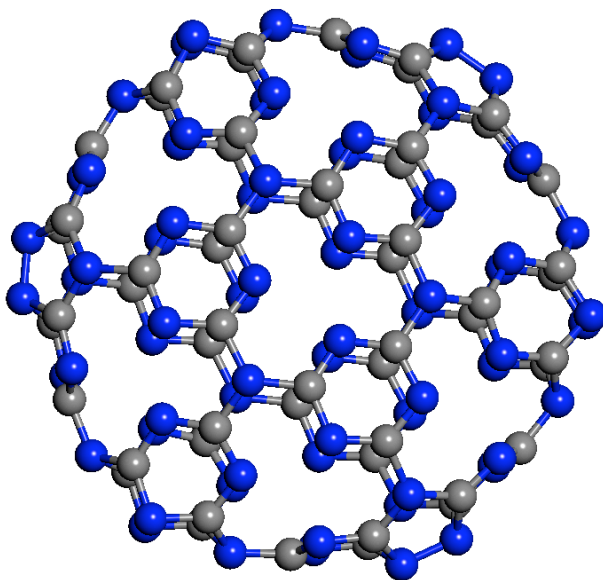


Figura 4.23 – Agregado $C_{54}N_{72}$. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

Los agregados que se fragmentan, pierden su forma característica o rompen muchos de sus enlaces, grupo I, son relajados de nuevo. El punto de partida son las coordenadas de la dinámica molecular donde comienza la fragmentación o donde se considera, subjetivamente, que la forma no es reconocible (paso de dinámica correspondiente al tiempo que aparece en la penúltima columna de

la Tabla 4.6). El objetivo es comparar tanto las energías de formación como las estructuras finales de esta nueva relajación, con las que se obtenían en las relajaciones iniciales. Si las nuevas coordenadas relajadas son las mismas, o muy parecidas, y su energía de formación es igual o menor, siempre respecto a las relajaciones iniciales, podría confirmarse que estas geometrías pueden ser consideraras buenos mínimos locales, aún cuando no se mostraran estables en las dinámicas moleculares realizadas. Esto avala su viabilidad en unas ciertas condiciones experimentales. Sin embargo, el comportamiento poco estable de los agregados del grupo I durante las dinámicas moleculares indica que las condiciones propuestas por *Lopez et al.* [34] favorecen la formación de estructuras diferentes, grupos II y III. Si por el contrario, se obtienen energías de formación menores, con coordenadas apreciablemente distintas, es señal de que los mínimos obtenidos en las relajaciones iniciales estaban condicionados por las coordenadas de partida. Los resultados, listados en la Tabla 4.7, muestran que casi la totalidad de las estructuras del grupo I relajan a estructuras ligeramente distintas a las iniciales. Esta segunda relajación no consigue restablecer los enlaces rotos durante las dinámicas moleculares, salvo en $C_{15}N_{21}$ y $C_{30}N_{40}-C_{2v}-1$. Mención especial requiere $C_{27}N_{36}$ que relaja a la estructura de estrella dentada que referíamos anteriormente. La pronta ruptura de 3 enlaces durante el calentamiento, la posterior estabilidad durante 2 ps durante posteriores dinámica y la notable disminución de la energía de formación, 0.13 eV/at, al ser relajada con estos 3 enlaces rotos, sugieren que esta geometría podría ser viable en las condiciones experimentales cercanas a las referidas en *Lopez et al.* [34]. Por su interés, la nueva estructura relajada se muestra en la Fig. 4.24.

Dimensinalidad 1: nanotubos

En un grupo de estructuras de la sección anterior hemos usado la palabra *cilindro* para describir su forma. Alguna incluso, parece ser subunidad de otras (sirva como ejemplo el agregado $C_{18}N_{25}$ respecto a $C_{30}N_{40}-Cs$). Otra, como la estructura semi-abierta $C_{24}N_{32}$, ensamblaría perfectamente con una replica de si misma rotada 90° y trasladada un cierto parámetro de red. Todo esto

	Antes de DM		Despues DM	
	E_f (eV/at)	ΔE_{H-L} (eV)	E_f (eV/at)	ΔE_{H-L} (eV)
$C_{12}N_{16}$	0.987	0.15	0.780	0.26
$C_{15}N_{21}$	0.619	0.53	0.620	0.53
$C_{18}N_{25}$	0.605	0.49	0.515	0.11
$C_{18}N_{26}-Cs$	0.495	0.52	0.505	1.69
$C_{21}N_{28}$	0.656	0.37	0.546	0.46
$C_{27}N_{36}$	0.565	0.68	0.435	0.11
$C_{30}N_{40}-Cs$	0.521	0.14	0.498	0.13
$C_{30}N_{40}-C2v-1$	0.554	0.14	0.551	0.24
$C_{30}N_{40}-C2v-2$	0.550	0.21	0.467	0.18

Tabla 4.7 – Energía de formación y banda prohibida de energía HOMO-LUMO de las estructuras relajadas antes y después de las dinámicas moleculares. Solo se muestran los agregados atómicos del grupo I.

invita a explorar la posibilidad de encontrar estructuras de dimensionalidad uno, nanotubos, basados en la estequiometría y geometría del $g-C_3N_4$.

Se presentan en esta sección estudios ab initio de C_3N_4 -SWNT's para las geometrías *butaca* y *zigzag*. En la Fig. 4.25, se muestra un ejemplo de ambas estructuras. Es muy fácil identificar el agregado molecular $C_{24}N_{32}$, Fig. 4.12, con el nanotubo *butaca*(4,4) de la Fig. 4.25 a). Del mismo modo, el nanotubo *zigzag*(3,0), Fig. 4.25 b), corresponde al agregado $C_{18}N_{25}$ de la Fig. 4.8 o al $C_{30}N_{40}$ -Cs de Fig. 4.16, si se elimina el nitrógeno triplemente coordinado que cierra el cilindro. Las dimensiones de estos tubos, el diámetro, son ligeramente mayores de las que podemos encontrar en la Tabla 4.6, debido a la verdadera estructura tubular de las estructuras de la Fig. 4.25. Una característica común de estos nanotubos, en ambas geometrías, con la lámina bidimensional y con los agregados moleculares es la corrugación que presentan. Esta pequeña corrugación depende ligeramente del diámetro y da un aspecto a los nanotubos que recuerda a la piel escamada de una serpiente.

El más pequeño de los $g-C_3N_4$ -SWNT que se puede construir lo encontramos en la geometría *zigzag*. Consta de dos anillos s-triazina y dos nitrógenos triplemente coordinado en la circunferencia del cilindro y cuatro de cada uno de

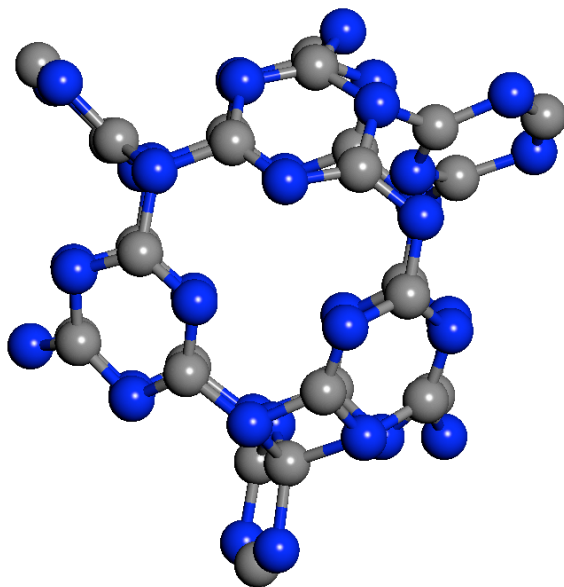


Figura 4.24 – Agregado $C_{27}N_{36}$ -Cs relajado tras ser sometido a dinámica molecular. En esta configuración 3 enlaces *s*-triazina nitrógeno triplemente coordinado se han roto, otorgando al agregado una estructura de estrella de 3 puntas. En gris y azul los átomos de carbono y nitrógeno respectivamente.

ellos en la celda unidad, para hacer un total de 28 átomos en la celda unidad. Se construyeron *g-C₃N₄-SWNT* desde el *zigzag*(2,0) hasta el *zigzag*(20,0), de 280 átomos. Los parámetros de red de los nanotubos se obtienen realizando curvas como la Fig. 4.26, variando el tamaño de la celda de simulación a lo largo de la dirección longitudinal y relajando la estructura para cada posición. En la Fig. 4.26 se muestra la evolución de la energía de formación de los nanotubos en función de su tamaño. La Fig. 4.26 a), donde se muestra la energía de formación de los nanotubos por unidad de C_3N_4 frente al número de unidades en la celda unidad, revela la necesidad de tener un buen muestreo en puntos *k*. Así, para todos los cálculos que se presentan en esta sección se utilizó un *kgrid* de 20 Å. Este valor asegura una buena convergencia de la energía con 27 puntos *k* para los *zigzag* y 45 para los *butaca* (estos últimos tienen un parámetro de red longitudinal menor). En la figura, la línea discontinua representa la energía de formación de la fase bidimensional presentada en secciones anteriores. La Fig. 4.26 b), muestra la

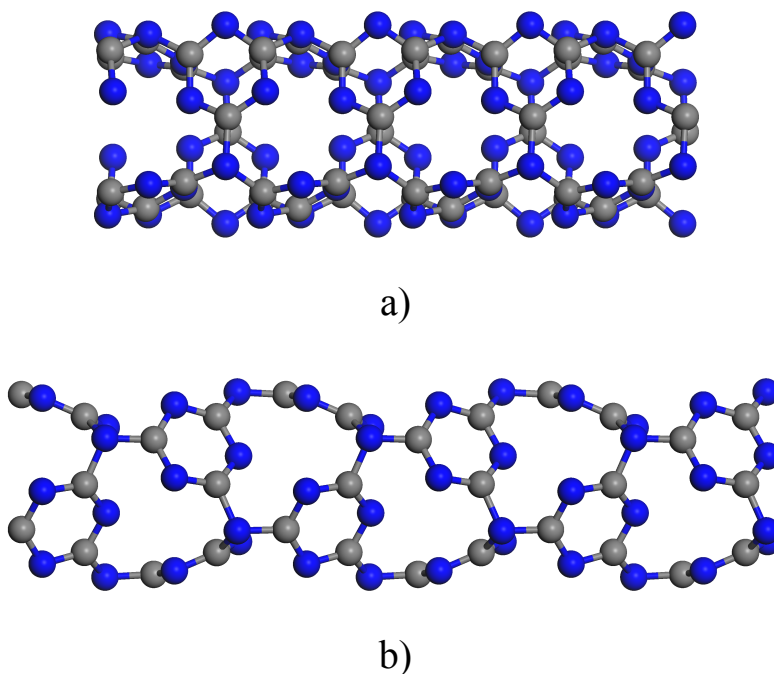


Figura 4.25 – Nanotubos de nitruro de carbono. a) butaca(4,4), su parámetro de red es de 4,41 Å y su diámetro de 4,86 Å. b) zigzag(3,0), su parámetro de red es de 7,70 Å y su diámetro de 5,57 Å.

energía de formación, ahora relativa a la fase bidimensional, frente al radio de los nanotubos. Se puede concluir que la formación de nanotubos de pared única *zigzag* de este material es exotérmica respecto a su fase bidimensional gráfitica. Además, se comprueba que existe un tamaño óptimo para estas estructuras. Este tamaño corresponde al *g-C₃N₄-SWNT zigzag(7,0)*, cuyo diámetro es de 11,46 Å y su energía de formación es de -0,046 eV/átomo, respecto de la lámina gráfitica. El parámetro de red es de 7,99 Å y su celda unidad tiene 98 átomos. Comparando esta energía con las energías de formación de los *zigzag(n,0)*, con $n=6,8,9$, se observa que son muy parecidas (~ 1 meV) y por esta razón se puede afirmar que un diámetro entre 1,0 nm y 1,5 nm es el tamaño óptimo para los *g-C₃N₄-SWNT* en su geometría *zigzag*.

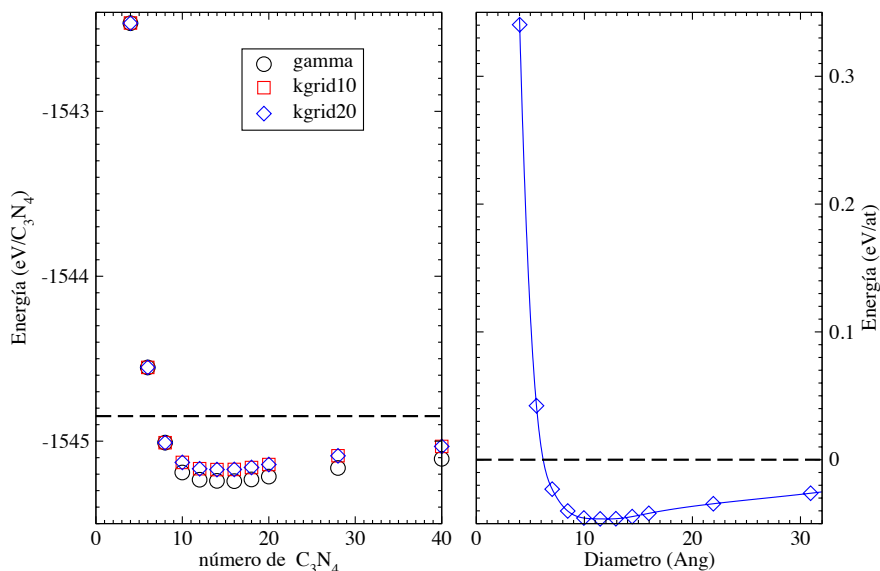


Figura 4.26 – A la izquierda, energía de formación de los nanotubos zigzag, por unidad de C_3N_4 , en función de unidades incluidas en la circunferencia. Se muestra la convergencia con el muestreo en el espacio recíproco. A la derecha, energía de formación por átomo en función del diámetro. Se observa un tamaño óptimo en torno 11 Å.

4.4 Adsorción en superficies metálicas

En la sección anterior se han presentado simulaciones que avalan la predicción y viabilidad de nano-estructuras huecas de C_3N_4 . En las simulaciones se ha intentado reproducir las condiciones experimentales de formación [34], con el objetivo de que estas nuevas estructuras puedan ser corroboradas por el experimento. Resulta conveniente realizar un esfuerzo adicional para simular una nueva situación realista que permita la comparación con un mayor número de técnicas experimentales.

Muchas de las técnicas usadas en los estudios experimentales de nano-estructuras, en particular las microcopías de sonda próxima como la microscopía de fuerzas atómicas (AFM, de su sigla en inglés *Atomic Force Microscopy* [55]) o

la microscopía de efecto túnel (*STM*, de su sigla en inglés *Scanning Tunneling Microscopy*), requieren un sustrato sobre el que depositar las estructuras a estudiar. El sustrato elegido depende de la técnica usada y de las propiedades que se pretenden analizar. Por conveniencia, muy frecuentemente se elige una superficie conductora, que permite el uso canónico de ambas técnicas (se pueden realizar estudios de *STM* en materiales semiconductores [56] e incluso en aislantes [57,58]). Las superficies, debido al tamaño de los agregados moleculares en estudio (~ 1 nm), deben ser atómicamente planas para evitar efectos no deseados que pueden influir en las estructuras que se quiere estudiar, como el semi-enterramiento de estas, o reducir la precisión, como disminución de contraste. Por la misma razón se prefieren superficies limpias de contaminantes y lo menos reactivas posibles. Por último, desde un punto de vista práctico, es deseable utilizar superficies fáciles de conseguir y que hayan sido ampliamente usadas en este tipo de técnicas. Con las condiciones expuestas tenemos dos posibilidades para la elección de la superficie: el oro, en su superficie Au(111) [59–62], y el grafito pirolítico de alto ordenamiento (HOPG, de su sigla en inglés *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*). En este estudio hemos elegido el Au(111), ya que estudios previos con fullerenos adsorbidos en esta superficie [63] serán de utilidad a la hora de comparar las simulaciones.

Esta simulación persigue esclarecer la posibilidad de usar una superficie metálica para la resolución experimental de estas estructuras. Además, interesa determinar la interacción entre agregado y superficie, resolver modificaciones de la estructura electrónica de la molécula debidas a esta interacción, distinguir entre fisisorción o quimisorción y estimar el intercambio electrónico entre agregado y superficie. Para modelar el Au(111) se utilizan 4 capas atómicas, la más profunda de las cuales se construye geométricamente, dejando las demás libres durante las relajaciones. Se obvia la reconstrucción propia de esta superficie, reconstrucción de espiga o Herringbone, ya que se trata de una $22 \times \sqrt{3}$ e implicaría un número inabordable de átomos. Es evidente que usar solo 4 capas atómicas es insuficiente para una precisa descripción cuantitativa del oro; por eso, las conclusiones de esta simulación deben entenderse desde un punto de vista cualitativo. Para realizar la elección del agregado molecular que vamos a depositar sobre la superficie Au(111), debemos escoger entre aquellos que se mostraban estables durante la dinámica molecular, es decir, grupo II ó III.

Escogemos el $C_{18}N_{26}$, ya que se muestra como el más estable. Además, su reducido tamaño y el número de átomos, 44, favorecen esta elección. Esto supone una ventaja en el tiempo de cálculo, ya que es requisito indispensable usar celdas de simulación suficientemente grandes para desprestigiar las posibles interacciones entre los agregados moleculares de las imágenes de celdas periódicas. La simetría C3 del agregado impone que la celda debe tener las mismas dimensiones en las dos direcciones del plano de la superficie. La superficie Au(111) es una red hexagonal con un átomo por celda unidad. Los 8,2 Å de diámetro del $C_{18}N_{26}$ implican la necesidad de coger una supercelda 6x6 de la superficie. Finalmente, todos los requerimientos anteriores conducen a usar 144 átomos para modelar la superficie de oro.

La posición inicial del $C_{18}N_{26}$ sobre el oro viene determinada por su forma oblata y se utilizan 4 posiciones de partida para el agregado, caracterizadas por la posición del nitrógeno triplemente enlazado del vértice inferior del esferoide. Las coordenadas XY iniciales de este átomo corresponden, para cada posición, a las de los sitios de absorción *fcc*, *hcp*, *on-top* y *bridge*⁹ de la superficie. Las simulaciones están realizadas en la aproximación GGA y relajadas hasta que las fuerzas residuales son menores de 0,03 eV/Å. Las diferencias en la energía de adsorción son mínimas entre las 4 posiciones iniciales, no superando los 4 meV/at, ver Tabla 4.8. La Fig. 4.27 muestra las coordenadas relajadas del $C_{18}N_{26}$ sobre Au(111) en la posición *hcp*. Se observa un leve achatamiento del esferoide debido a la interacción con la superficie, pasando de 3,91 Å de eje menor a 3,83 Å y de 8,29 Å de eje mayor a 8,35 Å. La distancia de relajación entre los nitrógenos más cercanos y la superficie es de 2,60 - 2,68 Å. Por otro lado, las dos primeras capas de átomos de oro sufren pequeñas modificaciones en las posiciones atómicas que se hacen apreciables en los átomos inmediatamente debajo del agregado.

Antes de continuar con el análisis del agregado $C_{18}N_{26}$, con el fin de comparar y validar los resultados que se presentan en esta sección, se usa la misma metodología para un agregado molecular ampliamente estudiado teóricamente

⁹estas posiciones son las que corresponderían a las coordenadas de una nueva capa atómica colocadas sobre los átomos de la superficie (*on-top*), en el baricentro de la semi-celda de la red hexagonal de la superficie (*bridge*), en una estructura cristalina hexagonal compacta (*hcp*, de su sigla en inglés *Hexagonal Close-Packed*) o en una cúbica centrada en las caras (*fcc*, de su sigla en inglés *Face-Centered Cubic*)

	fcc	hcp	on-top
bridge	0.004	0.002	0.003
fcc		0.002	0.001
hcp			0.001

Tabla 4.8 – Diferencia de energía de absorción entre las diferentes posiciones iniciales en eV/at.

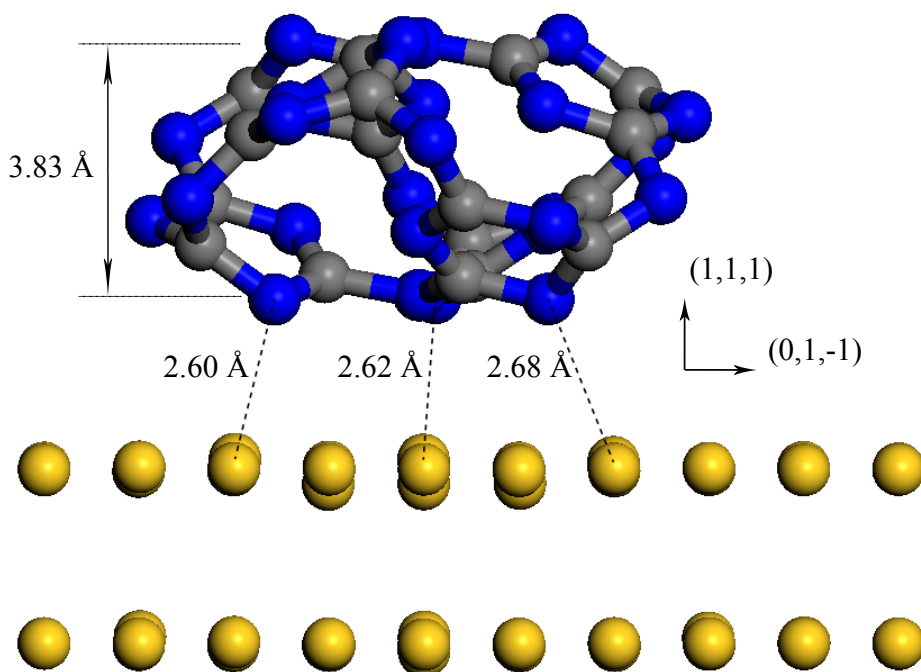


Figura 4.27 – El agregado $C_{18}N_{26}$ relajado sobre la superficie $Au(111)$. Se muestran las distancias entre nitrógenos de las s-triazinas inferiores y los átomos de Au.

y experimentalmente. Relajamos un fullereno C_{60} sobre la misma superficie y utilizando los mismos parámetros de precisión. En este caso, se relajaron 5 orientaciones diferentes del agregado en el sitio *hcp* de la superficie $Au(111)$. En cada una de ellas se hace coincidir las coordenadas del sitio *hcp* con: un átomo de carbono, el centro de un hexágono, el centro de un pentágono y en el centro de cada uno de los tipos de enlace que presenta el C_{60} (aquellos que delimitan un

hexágono y un pentágono y los que delimitan dos hexágonos). En la Fig. 4.28, se muestra como ejemplo la posición del C_{60} colocado tal que un pentágono queda sobre la posición *hcp*. Las diferencias en la energía de adsorción, al igual que en el caso del $C_{18}N_{26}$, son muy pequeñas, ver Tabla 4.9. El análisis de las poblaciones de Mulliken [64], Tabla 4.10, muestra una transferencia de carga despreciable entre la superficie y el fullereno. Este resultado esta en total acuerdo con resultados anteriores [63] donde se usa la misma metodología y confirma la validez de los parámetros de precisión usados en la simulación con los agregados de C_3N_4 .

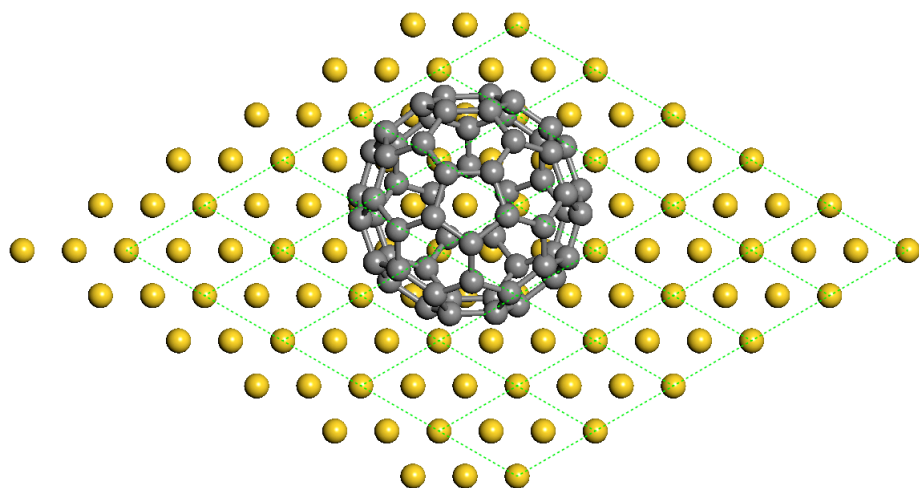


Figura 4.28 – Coordenadas del fullereno C_{60} sobre la superficie $Au(111)$ en una configuración tal que un pentágono del C_{60} se coloca sobre el sitio de adsorción *hcp*. En la figura se han dibujado las celdas unidad correspondientes a la primera capa de la superficie para una mejor visualización.

En el caso del $C_{18}N_{26}$, de nuevo mediante un análisis de las poblaciones de Mulliken, se encuentra una transferencia de $1,1 e^-$ desde la superficie al agregado molecular. La carga aceptada está heterogéneamente distribuida en la estructura, como se muestra en la Tabla 4.11. Los átomos de la parte superior, un nitrógeno triple y 3 s-triazinas, aceptan tan solo el 17 % de la carga transferida, mientras que sus homólogos inferiores aceptan el 67 %. A pesar de que los átomos más cercanos a la superficie son nitrógenos, las poblaciones de Mulliken muestran que los mayores aceptores de carga son los carbonos. La carga aceptada

	átomo	hexágono	pentágono	enlace hex-hex
hexágono	1,52 10 ⁻⁴			
pentágono	4,85 10 ⁻⁴	3,06 10 ⁻⁴		
hex-hex	3,91 10 ⁻⁴	2,93 10 ⁻⁴	6,67 10 ⁻⁵	
hex-pent	6,71 10 ⁻⁵	8,51 10 ⁻⁵	3,91 10 ⁻⁴	3,24 10 ⁻⁴

Tabla 4.9 – Diferencia de energía, en eV/at.-carbono, en cada una de las orientaciones de una molécula de C₆₀sobre el sitio de adsorción hcp.

	átomo	hexágono	pentágono	enlace hex-hex	enlace hex-pent
Carga (e ⁻)	0.008	0.011	0.001	0.012	0.005

Tabla 4.10 – Carga transferida, en electrones, desde la superficie al C₆₀ para cada una de las orientaciones sobre el sitio de adsorción hcp.

por los átomos de carbono es entre un 30 % y un 80 % mayor que para los nitrógenos. Por otro lado, los principales donadores de carga son los átomos de oro más cercanos al agregado molecular. De hecho los átomos de la primera capa contribuyen significativamente, aunque su contribución disminuye con la distancia. Esta contribución de átomos lejanos, así como las fluctuaciones de carga en las siguientes capas, aparte de equilibrar la pérdida de carga de los donadores, puede atribuirse a los excesos de carga mostrados por la primera capa y a las fluctuaciones entre distintas capas que existen con la superficie sin agregado adsorbido. Esto explicita, como ya se ha comentado, que el número de capas no está convergido para una perfecta descripción cuantitativa de la superficie de oro.

Para un mejor entendimiento de la interacción agregado-superficie, en la Fig. 4.29 se muestra la densidad de estados proyectada (*PDOS*, de su sigla en inglés *Projected Density of States*) del sistema C₁₈N₂₆-Au(111) en los orbitales moleculares del agregado molecular aislado. Esta representación de la *PDOS* debe ser cuidadosamente interpretada, ya que, estrictamente, los orbitales moleculares están definidos en sistemas moleculares, como sería el agregado aislado. Sin embargo, esta representación mantiene la imagen intuitiva de dos

	Exceso de e ⁻ (e ⁻ /atom)	Nº átomos	%
C s-triazinas superiores	0.009	9	7.8
N s-triazinas superiores	0.010	9	8.6
N triple-enlazado superior	0.005	1	0.5
N doble-enlazados	0.029	6	15.8
C s-triazinas inferiores	0.054	9	41.1
N s-triazinas inferiores	0.025	9	20.9
N triple-enlazado inferior	0.025	1	2.3
Au más cercanos	0.162	3	44.3
Au primeros vecinos	0.098	3	26.7
Au segundos vecinos	0.022	6	12.2
Au resto de primera capa	0.011	24	25.1
Au segunda capa	-0.005	36	-17.4
Au tercera capa	-0.003	36	-8.4
Au cuarta capa	0.005	36	17.4

Tabla 4.11 – *Transferencia de carga electrónica en el sistema C₁₈N₂₆/Au(111), calculada como la diferencia en las poblaciones de Mulliken entre el sistema adsorbido y los sistemas agregado molecular y superficie separados. La transferencia de electrones tiene lugar de la superficie metálica al agregado. El porcentaje es sobre el total de 1.1 electrones.*

subsistemas interaccionando entre sí y puede ayudar a entender cómo la estructura electrónica del agregado se ve afectada cuando es adsorbido en una superficie.

Los orbitales moleculares se calculan en el agregado aislado. Para ello se usa la geometría relajada que muestra en el sistema adsorbido; es decir, del sistema total relajado eliminamos los átomos de oro, y calculamos los orbitales moleculares de la molécula. La *PDOS* del sistema completo es después proyectada sobre los orbitales ocupados de mayor energía (*HOMO's*, de su sigla en inglés Highest Occupied Molecular Orbitals) y sobre los orbitales desocupados de menor energía (*LUMO's*, de su sigla en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbitals). Las energías de estos orbitales se marcan en la Fig. 4.29 mediante segmentos negros. En el sistema adsorbido se observa un desplazamiento global de los orbitales atómicos a energías menores, lo que implica una ocupación parcial de LUMO, trazo rojo, que está doblemente degenerado. Todos los estados *HOMO's* se esparcen en energía y el *HOMO*, trazo negro, queda muy ligeramente

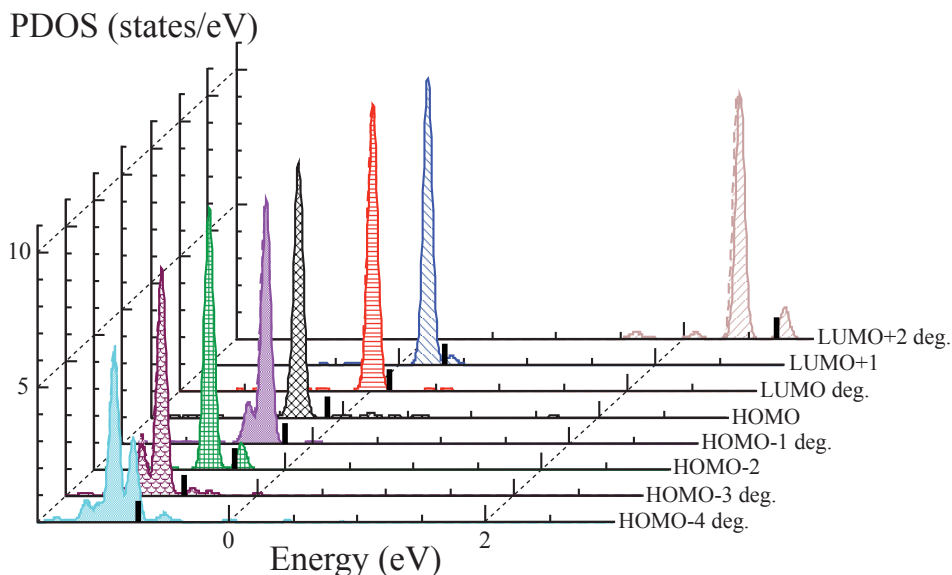


Figura 4.29 – PDOS del sistema adsorbido agregado/superficie proyectada sobre los orbitales moleculares del $C_{18}N_{26}$. Los segmentos gruesos negros representan la energía de los orbitales moleculares en el agregado aislado. Se usa un ensanchamiento artificial de 0.05 eV en la proyección para una mejor visualización. El cero de energías corresponde al nivel de fermi del sistema completo.

desocupado. El intervalo de energía prohibida para el agregado adsorbido es de 0.33 eV, mientras que aislado presentaba un valor de 0.35 eV. Esta diferencia se debe a la interacción con la superficie, pero podemos separarla en dos efectos simultáneos: la deformación de la estructura debido a la interacción con la superficie y la influencia de los estados electrónicos y la transferencia de carga de la superficie. La Tabla 4.12 muestra el valor de los HOMO's y LUMO's para el agregado aislado y el agregado aislado con la geometría relajada cuando esta adsorbido. El cambio conformacional reduce la banda de energía prohibida de 0.35 eV a 0.27 eV. En contraposición, la contribución electrónica de la superficie es responsable del aumento hasta los 0.33 eV señalados anteriormente.

$C_{18}N_{26}$	Degeneración	Aislado	Geometría Adsorbido	Ratio
HOMO-4	2	-0.74	-0.72	0.97
HOMO-3	2	-0.61	-0.60	0.98
HOMO-2	1	-0.41	-0.39	0.97
HOMO-1	2	-0.23	-0.22	0.97
HOMO-1	1	-0.15	-0.13	0.85
LUMO	2	0.17	0.15	0.87
LUMO+1	1	0.37	0.36	0.96
LUMO+2	2	2.65	2.68	1.01
E_F	-	-6.93	-6.89	0.99
$\Delta(H - L)$	-	0.33	0.28	0.86

Tabla 4.12 – Energía en eV de los orbitales atómicos, referida a los niveles de Fermi correspondientes, del $C_{18}N_{26}$ aislado y aislado con la geometría relajada cuando esta adsorbido. Se muestran las energías de Fermi y la banda de energía prohibida de cada uno de los sistemas.

4.5 Conclusiones

En este capítulo se han presentado simulaciones ab initio de nano-estructuras de estequiometría C_3N_4 , basadas en la forma gráfica g- C_3N_4 de la fase bidimensional de este material. Se ha confirmado que esta fase bidimensional presenta una pequeña corrugación. Las estructuras propuestas son huecas, semejantes a fulerenos, y su tamaño puede ser considerado inequívocamente como nanométrico, ~ 1 nm.

Los estudios de estabilidad realizados confirman que un buen número de las estructuras propuestas son viables a alta y baja temperatura. Los agregados moleculares incluidos en el que se ha convenido en denominar grupo III ($C_{18}N_{26}$, $C_{30}N_{40}$ -C3, $C_{36}N_{40}$) evidencian una perfecta estabilidad en dinámicas moleculares de hasta 10 ps, a la temperatura de formación experimental. Las geometrías del grupo II ($C_{30}N_{40}$, $C_{33}N_{44}$, $C_{33}N_{44}$ -Cs) muestran una buena estabilidad estructural a alta temperatura y confirman ser también viables. La energía de formación de los agregados es endotérmica respecto a la fase bidimensional g- C_3N_4 . Esto se puede explicar por los efectos desfavorables que la curvatura, necesaria para crear estructuras cerradas, suscita en la energía.

Se han encontrado nanotubos de estequiometría C_3N_4 con una estructura basada en la lámina gráfica propuesta por *Teter y Hemley*. Se comprueba que poseen una corrugación en su superficie parecida a la que muestra la lámina aislada. Al contrario de lo que ocurre con las estructuras 0-D, la energía de formación de los nanotubos de este material con geometría *zigzag* es más favorable (exotérmica) energéticamente, que la fase bidimensional. Además, se ha comprobado que existe un tamaño óptimo para estos nanotubos, que esta entre 1,0 y 1,5 nm de diámetro. Este tamaño corresponde a *g-C₃N₄-SWNT zigzag(n,0)*, con n tomando valores entre 6 y 9.

Con el fin de explorar el comportamiento de estos agregados sobre sustratos metálicos, se han realizado simulaciones sobre la superficie Au(111). De estas se concluye que los agregados quedan fisisorbidos sobre la superficie, apareciendo un transvase de electrones desde la superficie a la estructura de 1.1 eV. La carga es aceptada de forma heterogénea por los átomos del agregado molecular, mostrándose los átomos de carbono como los principales aceptores. El sitio de adsorción preferencial es el denominado *hcp*. Sin embargo, las diferencias energéticas con otros sitios explorados son muy pequeñas. Esto podría tener un papel relevante en la movilidad del agregado sobre la superficie. Se ha analizado la influencia de la adsorción en la estructura electrónica de los agregados. El estado desocupado de menor energía (*LUMO*) del agregado molecular aislado, que presenta una degeneración dos, queda ocupado parcialmente cuando consideramos el sistema adsorbido. Aunque los estados ocupados de mayor energía (*HOMO's* y el *LUMO+1*) intervienen en el proceso, se puede afirmar que la casi totalidad de la carga adsorbida es albergada en el *LUMO*. La banda de energía prohibida se queda prácticamente igual, condicionada por dos efectos contrapuestos: una disminución debida al pequeño cambio conformacional de la geometría al ser adsorbida, contrarrestado por el efecto de la superficie.

Bibliografía

- [1] R. A. F. JR., *Nanomedicine, Volume I: Basic Capabilities*, volumen I de *Nanomedicine*, Landes Bioscience, Georgetown, TX, 1002 West Ave., 2nd Floor, Austin, TX 78701, 1999.
- [2] K. CROSWELL, *The alchemy of the heavens : searching for meaning in the Milky Way* / by Ken Croswell ; illustrations by Philippe Van, Anchor Books, New York :, 1st anchor books ed. edición, 1995.
- [3] M. T. NGUYEN y T.-K. HA, Decomposition mechanism of the polynitrogen N5 and N6 clusters and their ions, *Chemical Physics Letters* **335**, 311 – 320 (2001).
- [4] P. W. ANDERSON, Absence of Diffusion in Certain Random Lattices, *Phys. Rev.* **109**, 1492–1505 (1958).
- [5] P. TRUCANO y R. CHEN, Structure of Graphite by Neutron-Diffraction, *NATURE* **258**, 136–137 (1975).
- [6] Y. BASKIN y L. MEYER, Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures, *Phys. Rev.* **100**, 544 (1955).
- [7] P. R. WALLACE, The Band Theory of Graphite, *Phys. Rev.* **71**, 622–634 (1947).
- [8] K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA, y A. A. FIRSOV, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306**, 666–669 (2004).
- [9] A. H. C. NETO, F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV, y A. K. GEIM, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- [10] M. MORENO-MORENO, A. CASTELLANOS-GOMEZ, G. RUBIO-BOLLINGER, J. GOMEZ-HERRERO, y N. AGRAIT, Ultralong Natural Graphene Nanoribbons and Their Electrical Conductivity, *SMALL* **5**, 924–927 (2009).
- [11] K. S. NOVOSELOV, D. JIANG, F. SCHEDIN, T. J. BOOTH, V. V. KHOTKEVICH, S. V. MOROZOV, y A. K. GEIM, Two-dimensional atomic crystals, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 10451–10453 (2005).
- [12] A.Ñ. SIDOROV, M. M. YAZDANPANA, R. JALILIAN, P. J. OUSEPH, R. W. COHN, y G. U. SUMANASEKERA, Electrostatic deposition of graphene, *Nanotechnology* **18**, 135301 (2007).
- [13] S. IJIMA, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature* **354**, 56–58 (1991).
- [14] L. ZHENG, M. O'CONNELL, S. DOORN, X. LIAO, Y. ZHAO, E. AKHADOV, M. HOFFBAUER, B. ROOP, Q. JIA, R. DYE, D. PETERSON, S. HUANG, J. LIU, y Y. ZHU, Ultralong single-wall carbon nanotubes, *Nature Materials* **3**, 673–676 (2004).
- [15] H. W. KROTO, J. R. HEATH, S. C. O'BRIEN, R. CURL, y R. E. SMALLEY, C60: Buckminsterfullerene, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [16] S. XU, S. KUMAR, Y. A. LI, N. JIANG, y S. LEE, Low-temperature synthesis of highly transparent carbon nitride thin films, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**, L121 (2000).
- [17] M. L. COHEN, Structural, electronic and optical properties of carbon nitride, *Materials Science and Engineering A* **209**, 1 – 4 (1996), Proceedings of the 5th International Conference on the Science of Hard Materials.

- [18] G. GOGGIO, D. FOY, y G. DEMAZEAU, State of Art and recent trends in bulk carbon nitrides synthesis, *Materials Science & Engineering R-Reports* **58**, 195–227 (2008).
- [19] N. DUBROVINSKAIA, V. L. SOLOZHENKO, N. MIYAJIMA, V. DMITRIEV, O. O. KURAKEVYCH, y L. DUBROVINSKY, Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness, *Applied Physics Letters* **90**, 101912 (2007).
- [20] Z. PAN, H. SUN, Y. ZHANG, y C. CHEN, Harder than Diamond: Superior Indentation Strength of Wurtzite BN and Lonsdaleite, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 055503 (2009).
- [21] A. Y. LIU y M. L. COHEN, Prediction of New Low Compressibility Solids, *Science* **245**, 841–842 (1989).
- [22] E. KROKE y M. SCHWARZ, Novel group 14 nitrides, *Coord. Chem. Rev.* **248**, 493 (2004).
- [23] Y. GUO y W. GODDARD, Is Carbon Nitride Harder than Diamond - No, but Its Girth Increases when Stretched (Negative Poisson Ratio), *Chemical Physics Letters* **237**, 72–76 (1995).
- [24] C.-M. SUNG y M. SUNG, Carbon nitride and other speculative superhard materials, *Materials Chemistry and Physics* **43**, 1 – 18 (1996).
- [25] D. TETER y R. HEMLEY, Low-compressibility carbon nitrides, *Science* **271**, 53–55 (1996).
- [26] A. Y. LIU y R. M. WENTZCOVITCH, Stability of carbon nitride solids, *Phys. Rev. B* **50**, 10362–10365 (1994).
- [27] S. MO, L. OUYANG, W. CHING, I. TANAKA, Y. KOYAMA, y R. RIEDEL, Interesting physical properties of the new spinel phase of Si₃N₄ and C₃N₄, *Physical Review Letters* **83**, 5046–5049 (1999).
- [28] P. KROLL y R. HOFFMANN, Theoretical tracing of a novel route from molecular precursors through polymers to dense, hard C₃N₄ solids, *Journal of the American Chemical Society* **121**, 4696–4703 (1999).
- [29] J. ORTEGA y O. F. SANKEY, Relative stability of hexagonal and planar structures of hypothetical C₃N₄ solids, *Phys. Rev. B* **51**, 2624–2627 (1995).
- [30] I. ALVES, G. DEMAZEAU, B. TANGUY, y F. WEILL, On a new model of the graphitic form of C₃N₄, *Solid State Communications* **109**, 697 – 701 (1999).
- [31] E. KROKE, M. SCHWARZ, E. HORATH-BORDON, P. KROLL, B. NÖLL, y A. D. NORMAN, Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures, *New Journal of Chemistry* **26**, 508–512 (2002).
- [32] B. JÜRGENS, E. IRRAN, J. SENKER, P. KROLL, H. MÜLLER, y W. SCHNICK, Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 10288–10300 (2003), PMID: 12926953.
- [33] N. E. A. EL-GAMEL, M. SCHWARZ, E. BRENDLER, y E. KROKE, s-triazine and tri-s-triazine based organic-inorganic hybrid gels prepared from chlorosilanes by exchange reactions, *Chemical Communications*, 4741–4743 (2006).
- [34] V. LÓPEZ, G. ROMÁN-PÉREZ, A. ARREGUI, E. MATEO-MARTÍ, L. BANARES, J. MARTÍN-GAGO, J. M. SOLER, J. GÓMEZ-HERRERO, y F. ZAMORA, Azafullerene-like Nanosized Clusters, *ACS Nano* **3**, 3352–3357 (2009).
- [35] C. LI, X. YANG, B. YANG, Y. YAN, y Y. QIAN, Synthesis and characterization of nitrogen-rich graphitic carbon nitride, *Materials Chemistry and Physics* **103**, 427–432 (2007).

- [36] T. OKU y M. KAWAGUCHI, Microstructure analysis of CN-based nanocage materials by high-resolution electron microscopy, *Diamond and Related Materials* **9**, 906–910 (2000), 10th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Nitrides and Silicon Carbide (Diamond 1999), Prague, Czech Republic, Sep 12-17, 1999.
- [37] M. HUYNH, M. HISKEY, J. ARCHULETA, E. ROEMER, y R. GILARDI, 3,6-di(azido)-1,2,4,5-tetrazine: A precursor for the preparation of carbon nanospheres and nitrogen-rich carbon nitrides, *Angewandte Chemie-International Edition* **43**, 5658–5661 (2004).
- [38] J. ZIMMERMAN, R. WILLIAMS, V. KHABASHESKU, y J. MARGRAVE, Synthesis of spherical carbon nitride nanostructures, *Nano Letters* **1**, 731–734 (2001).
- [39] M. HUYNH, M. HISKEY, J. ARCHULETA, E. ROEMER, y R. GILARDI, 3,6-di(azido)-1,2,4,5-tetrazine: A precursor for the preparation of carbon nanospheres and nitrogen-rich carbon nitrides, *Angewandte Chemie-International Edition* **43**, 5658–5661 (2004).
- [40] M. GROENEWOLT y M. ANTONIETTI, Synthesis of g-C₃N₄ nanoparticles in mesoporous silica host matrices, *Advanced Materials* **17**, 1789 (2005).
- [41] L. HULTMAN, S. STAFSTROM, Z. CZIGANY, J. NEIDHARDT, N. HELLGREN, I. BRUNELL, K. SUENAGA, y C. COLLIEX, Cross-linked nano-onions of carbon nitride in the solid phase: Existence of a novel C₄₈N₁₂ aza-fullerene, *Physical Review Letters* **87**, art. no.–225503 (2001).
- [42] A. ENYASHIN y A. IVANOVSKII, Structural models and electronic properties of cage-like C₃N₄ molecules, *Diamond and Related Materials* **14**, 1–5 (2005).
- [43] M. C. DOS SANTOS y F. ALVAREZ, Nitrogen substitution of carbon in graphite: Structure evolution toward molecular forms, *Phys. Rev. B* **58**, 13918 (1998).
- [44] Y. MURAMATSU, T. HAYASHI, y R. PERERA, Theoretically predicted soft X-ray emission and absorption spectra of fullerene-like carbon nitride (C₂₄N₃₆), *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **104**, 155–160 (1999).
- [45] E. HERNÁNDEZ, C. GOZE, P. BERNIER, y A. RUBIO, Elastic properties of single-wall nanotubes, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **68**, 287–292 (1999), 10.1007/s003390050890.
- [46] C. CAO, F. HUANG, C. CAO, J. LI, y H. ZHU, Synthesis of carbon nitride nanotubes via a catalytic-assembly solvothermal route, *Chemistry of Materials* **16**, 5213–5215 (2004).
- [47] Y. XIONG, Z. LI, Q. GUO, y Y. XIE, Synthesis of multi-walled and bamboo-like well-crystalline CN_x nanotubes with controllable nitrogen concentration (x=0.05-1.02), *Inorganic Chemistry* **44**, 6506–6508 (2005).
- [48] T. KOMATSU, Attempted chemical synthesis of graphite-like carbon nitride, *J. Mater. Chem.* **11**, 799–801 (2001).
- [49] P. AYALA, R. ARENAL, A. LOISEAU, A. RUBIO, y T. PICHLER, The physical and chemical properties of heteronanotubes, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1843–1885 (2010).
- [50] A. ENYASHIN y A. IVANOVSKII, Electronic structure of nanotubes of layered modifications of carbon nitride C₃N₄, *Doklady Physical Chemistry* **398**, 211–215 (2004).
- [51] J. GRACIA y P. KROLL, First principles study of C₃N₄ carbon nitride nanotubes, *Journal of Materials Chemistry* **19**, 3020–3026 (2009).
- [52] G. CHAI, C. LIN, M. ZHANG, J. WANG, y W. CHENG, First-principles study of CN carbon nitride nanotubes, *Nanotechnology* **21**, 195702 (2010).

- [53] J. P. PERDEW, K. BURKE, y M. ERNZERHOF, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- [54] E. ANGLADA, J. JUNQUERA, y J. M. SOLER, Efficient mixed-force first-principles molecular dynamics, *Phys. Rev. E* **68**, 055701(R) (2003).
- [55] G. BINNING, C. QUATE, y C. GERBER, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters* **56**, 930–933 (1986).
- [56] G. COMTET, G. DUJARDIN, L. HELLNER, M. LASTAPIS, M. MARTIN, A. J. MAYNE, y D. RIEDEL, Atomic-scale STM experiments on semiconductor surfaces: towards molecular nanomachines, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **362**, 1217–1226 (2004).
- [57] K. BOBROV, A. MAYNE, y G. DUJARDIN, Atomic-scale imaging of insulating diamond through resonant electron injection, *Nature* **413**, 616–619 (2001).
- [58] L. J. KLEIN y C. C. WILLIAMS, Single-electron tunneling to insulator surfaces detected by electrostatic force, *Applied Physics Letters* **81**, 4589–4591 (2002).
- [59] E. I. ALTMAN y R. J. COLTON, Nucleation, growth and structure of fullerenes films on Au(111), *Surf. Science* **279**, 49–67 (1992).
- [60] C. ROGERO, J. I. PASCUAL, J. GÓMEZ-HERRERO, y A. M. BARO, Resolution of site-specific bonding properties of C60 adsorbed on Au(111), *J. Chem. Phys.* **116**, 832–836 (2002).
- [61] L. L. WANG y H. P. CHENG, Density functional study of the adsorption of a C monolayer on Ag(111) and Au(111) surfaces, *Phys. Rev. B* **69**, 165417 (2004).
- [62] Q. GUO, Y. XIE, X. WANG, S. ZHANG, T. HOU, y S. LV, Synthesis of carbon nitride nanotubes with the C3N4 stoichiometry via a benzene-thermal process at low temperatures, *Chemical Communications*, 26–27 (2004).
- [63] X. LU, M. GROBIS, K. H. KHOO, S. G. LOUIE, y M. F. CROMMIE, Charge transfer and screening in individual C-60 molecules on metal substrates: A scanning tunneling spectroscopy and theoretical study, *Phys. Rev. B* **70**, 115418 (2004).
- [64] R. S. MULLIKEN, Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions, *J. Chem. Phys.* **23**, 1841 (1955).

UN SISTEMA MODELO PARA LA INTERACCIÓN DE VAN DER WAALS: NANOTUBOS DE CARBONO

5.1 Introducción

En el capítulo anterior se han descrito las formas alotrópicas del carbono mejor conocidas, con el fin de explicar la predicción de estructuras de baja dimensionalidad de nitruro de carbono. Se dejaron fuera de esa descripción, y se volverán a obviar en este capítulo más allá de la mera mención, el resto de formas alotrópicas propuestas y encontradas de esta especie química. Entre estas se encuentran: las nano-espumas [1], que consisten una red tridimensional de nanotubos de carbono en una organización esponjiforme, donde se combinan los hexágonos típicos de otras formas alotrópicas con heptágonos que otorgan una curvatura inversa; los recientemente propuestos nano-brotes [2], en los que fullerenos de carbono están covalentemente enlazados a nanotubos de carbono, combinando propiedades de ambas formas alotrópicas; el carbón vítreo, definido por la IUPAC (de su sigla en inglés, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) como carbono no granular y no grafitizable de propiedades físicas y estructurales altamente isotrópicas, con una permeabilidad para líquidos y gases muy baja [3]; el carbino o LAC (de su sigla en inglés, *Linear Acetylenic Carbon*),

forma alotrópica de hibridación *sp*, cuya existencia es aún controvertida [4–7], que consiste en cadenas lineales o circulares de carbonos que alternan enlaces triples y sencillos; la lonsdaleíta o diamante hexagonal, de celda hexagonal, que se forma en meteoritos que contienen grafito al impactar con la atmósfera terrestre, y que ha sido sintetizado en laboratorio [8, 9]. La alta aplicabilidad de fulerenos, nanotubos y las grandes expectativas para el grafeno, han intensificado la búsqueda y propuesta de posibles formas alotrópicas, que aún necesitan un consenso científico unánime.

En el presente capítulo se centra el interés sobre la forma alotrópica unidimensional o nanotubos de carbono; en particular, en nanotubos de pared única o monocapa y pared doble, *SWNTs* y *DWNTs* (de sus siglas en inglés, *Single and Double Walled Nanotubes* respectivamente). El objetivo primigenio que induce a estudiar estos sistemas es la importancia que en ellos tiene la interacción de van der Waals. Tras desarrollar la metodología necesaria para la inclusión, de forma eficiente, de esta interacción en cálculos *ab initio*¹, resulta interesante realizar un estudio de la geometría, la formación y las propiedades de interacción en *SWNTs* y *DWNTs*.

5.2 Estructura y clases de nanotubos

Resultaría fútil y tedioso enfrascarse en una exposición detallada del estado del arte de un material como los nanotubos de carbono. Es tal el volumen de trabajos y estudios realizados, tantas las disciplinas desde las que se han realizado dichos estudios, usando todo tipo de técnicas experimentales y/o acercamientos teóricos, que el autor considera que fracasaría al intentar dar una visión global correcta de dicha información. Sirva como ejemplo que introducir las palabras *carbon nanotubes* en la base de datos *ISI Web of Knowledge* devuelve más de $5,5 \cdot 10^4$ entradas, de las que casi la mitad de ellas incluyen dichas palabras en el título, correspondientes a trabajos realizados entre 1992 y la

¹ Véase capítulo 3.

actualidad². Entre las que incluyen los términos de búsqueda en el título, se pueden encontrar 459 revisiones y contribuciones de más de $3.1 \cdot 10^4$ autores en 95 países diferentes³. La Fig. 5.1 muestra la evolución en el tiempo del número de publicaciones que reseñan los términos de búsqueda en el título junto al número de patentes registradas en Estados Unidos, en la *USPTO* (de su sigla en inglés, *The United States Patent and Trademark Office*), que incluyen estos términos en su descripción. De ella se puede inferir que en la actualidad este material se encuentra en la etapa de transmisión de conocimiento desde el ámbito científico al tecnológico.

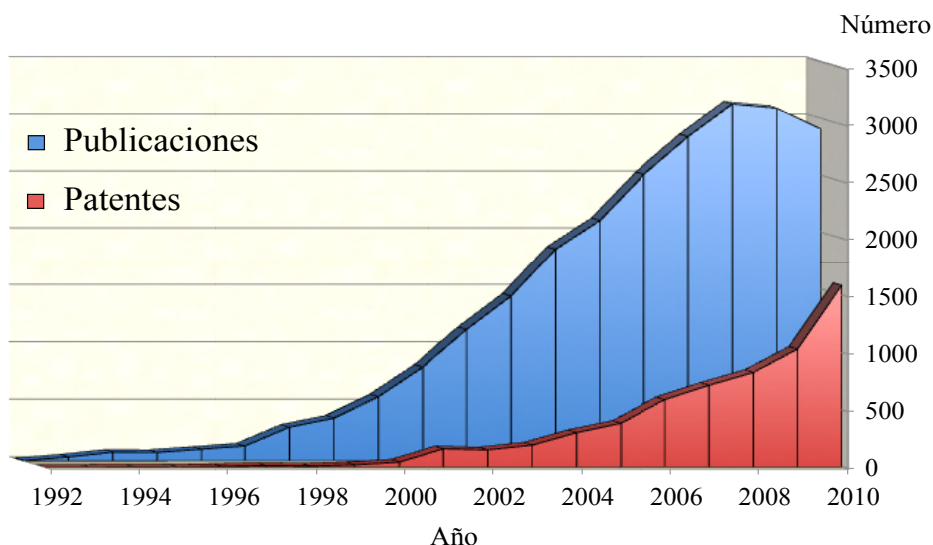


Figura 5.1 – Evolución temporal del número de publicaciones que recogen las palabras "carbon nanotubes" en el título, en azul, y del número de patentes que incluyen esas palabras, en rojo. Los datos de las publicaciones están obtenidos de la base de datos ISI Web of Knowledge y los de las patentes de USPTO.

Los nanotubos de carbono son estructuras cilíndricas y huecas con un diámetro de tamaño nanométrico. La superficie del cilindro está compuesta por

²Dicha relación de trabajos ignora alguno de los estudios realizados sobre este material, debido a la ambigüedad de los términos de búsqueda; en particular, obvia el trabajo de *Ijima et al* de 1991, considerado como descubrimiento oficial de este material [10]

³España ocupa la duodécima posición en número de publicaciones, lo que representa el 2,3 %, y la contribución de la Universidad Autónoma de Madrid es de un 0,26 % del número total de publicaciones.

átomos de carbono que conforman una red de celdas hexagonales, también conocida como panal de abeja, igual a la que aparece en las láminas del grafito, con una curvatura fijada por el radio. Por esta razón, en ocasiones se explican como enrollamientos de grafeno. Debido a su desproporcionadamente grande relación entre la longitud, de hasta varios centímetros [11], y el radio, de uno a varios nanómetros, este material puede ser considerado unidimensional para algunas propiedades físicas.

Se realiza una doble división para categorizar los nanotubos de carbono. Se habla de nanotubos de pared única o monocapa, *SWNT*, y de pared múltiple, *MWNT* (de su sigla en inglés, *Multi-Walled Nanotubes*). Esta clasificación atiende a la distinción entre los que son un cilindro individual y aquellos que son un número variable, entre 2 y 50, de cilindros concéntricos, respectivamente. Entre los segundos, que de una forma gráfica podrían entenderse como enrollamientos de grafito, se distinguen los de pared doble, *DWNT*, y rara vez los de pared triple, *TWNT*. El diámetro de los nanotubos externos, en los *MWNT*'s, no puede tomar cualquier valor, aunque si existe un amplio rango, ya que está limitado por las interacciones inter-tubulares; cuya naturaleza, como se comprobará más adelante, es de origen van der Waals. La segunda clasificación atiende a la estructura de la red de átomos de carbono. En un nanotubo adquiere importancia la posición relativa del resto de carbonos a lo largo de la circunferencia del cilindro. Esto no es más que la dirección escogida desde un átomo de carbono en la lámina de grafeno, sobre la que se realiza el enrollamiento. Si pensamos en un folio de papel, cuyos vectores de red serían la dirección x e y , podemos crear un tubo enrollando a lo largo de cada uno de sus vectores de red, longitudinalmente y transversalmente, o tomando una dirección oblicua. Esta dirección escogida se denomina vector quiral y se expresa en función de los vectores de red de la lámina de grafeno, \vec{a}_1 y \vec{a}_2 ;

$$\vec{v} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2, \quad \text{donde } n, m \in \mathbb{N} \quad (5.1)$$

este vector define el diámetro del nanotubo y su ángulo quiral,

$$d_n = \frac{\sqrt{3}}{\pi} D_{C-C} (m^2 + mn + n^2)^{1/2}, \quad \theta_n = \tan^{-1} \left(\frac{m\sqrt{3}}{2m+n} \right), \quad (5.2)$$

donde D_{C-C} es la distancia entre carbonos [12].

La segunda clasificación hace referencia al valor que toman n y m . Si estos son tales que el enrollamiento se hace a lo largo de uno de las direcciones de simetría, o vectores de red, obtenemos los denominados nanotubos *zigzag*, cuando $m=0$, y los nanotubos *butaca* (del inglés *armchair*), cuando $n=m$. El resto de casos se denominan genéricamente nanotubos *quirales*. La diferencia significativa, en términos geométricos, es la posición relativa de los hexágonos, y por tanto de los enlaces carbono-carbono, en estructura, respecto al eje longitudinal del cilindro de la celda de repetición del nanotubo, como se ilustra en la Fig. 5.2.

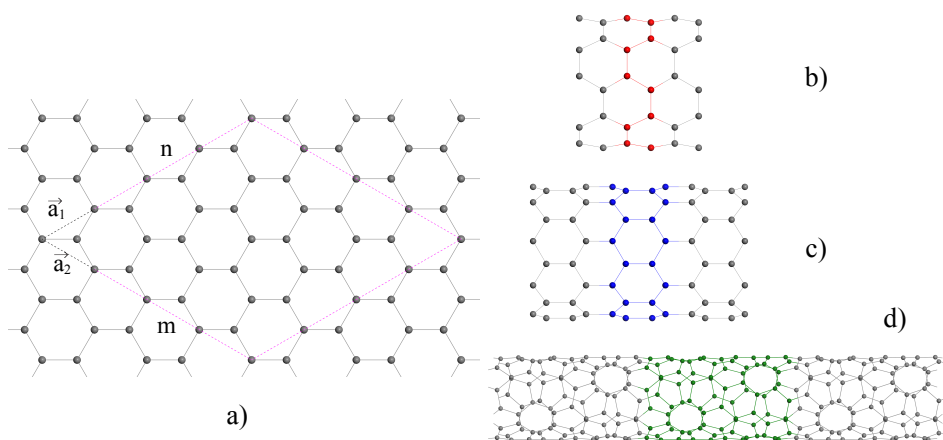


Figura 5.2 – a) Representación de una lámina de grafeno sobre la que se define el vector quiral $\vec{v} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$; b) nanotubo butaca(5,5); c) nanotubo zigzag(8,0); c) nanotubo quiral(6,3). Los átomos de carbono de la celda unidad de cada nanotubo está coloreada de rojo, azul y verde, respectivamente.

La diferencia entre los diferentes tipos de nanotubos, definida por el par (n,m) , va más allá de la geometría y afecta a las propiedades físicas de los nanotubos, entre estas a la estructura electrónica. Aquellos nanotubos en los que $|n - m|$ es cero o múltiplo de tres son metálicos; el resto, son semiconductores a temperatura ambiente [13]. Esto implica, efectos de diámetro pequeño aparte, que los nanotubos *butaca* son metálicos, mientras que de los *zigzag* y *quirales* dos tercios son semiconductores y un tercio metálicos [14].

5.3 Estudio de la interacción en nanotubos de carbono de pared doble

Un *DWNT* es un sistema ideal para estudiar la interacción entre capas en nanotubos, ya que es el más sencillo de los *MWNT*. En esta sección se presenta un estudio desde primeros principios de este sistema con el fin de dilucidar la naturaleza de dicha interacción. Para ello se utilizan y comparan, dentro del marco de la teoría del funcional *DFT* (de su sigla en inglés, *Density Functional Theory*), los resultados ofrecidos por las tres aproximaciones posibles para tratar el canje-correlación: las aproximaciones locales *LDA* y *GGA* y *vdW-DF*, que incluye las interacciones van der Waals, con la implementación presentada en el Capítulo 3.

Detalles técnicos

Las simulaciones han sido realizadas con el método SIESTA [15, 16]. Se han usado las parametrizaciones *Ceperley-Alder* [17, 18] en el caso de la aproximación *LDA* y *Perdew-Burke-Ernzerhof* [19] cuando se usa la aproximación *GGA*; para incluir las interacciones de dispersión, se usa el funcional propuesto por *Dion et al.*, *vdW-DF* [20]. El pseudopotencial del carbono usado se ha mostrado eficaz en grafito. Las bases usadas siguen un esquema de *split-valence* para los orbitales atómicos triple- ζ que incluyen orbitales de polarización, siguiendo el método propuesto en [21, 22]. Se revela crucial usar triple multiplicidad para los orbitales atómicos, así como unos radios de corte largos. Ambas características implican una base suficientemente completa y, por norma general, una mayor precisión, más aún cuando se estudian fuerzas intermoleculares de van der Waals. En contrapartida, el uso de estas bases implica un aumento en los tiempos de computación con respecto bases doble- ζ polarizadas, *DZP*, consideradas estándar en esta metodología.

Las simulaciones realizadas incluyen condiciones periódicas de contorno, lo que obliga a escoger celdas de simulación suficientemente grandes en aquellas direcciones donde el sistema no es periódico, para evitar interacciones entre

celdas imágenes. Todos los parámetros de precisión han sido fijados tras los correspondientes test de convergencia.

1. Las optimizaciones geométricas se realizan mediante el algoritmo de *gradientes conjugados* hasta que las fuerzas residuales sobre los átomos del sistema son menores que $20 \text{ meV}/\text{\AA}$. El desplazamiento máximo para los átomos entre pasos de optimización es de $0,1 \text{ \AA}$.
2. La matriz densidad se converge autoconsistentemente hasta que la diferencia es menor que 10^{-4} , entre los pasos de autoconsistencia. Con el fin de obtener convergencias más eficientes se optimizan los parámetros de mezclado de la matriz densidad con el método de *pulay*⁴.
3. La red para la integración en espacio real viene dada por un radio de corte mínimo de 300 Ry, para todas las simulaciones realizadas.
4. La integración en espacio recíproco converge con un radio mínimo de corte de 20 \AA^5 . Este valor asegura un muestreo en el espacio recíproco de 34, 20 y 14 puntos k para los nanotubos *butaca*, *zigzag* y *quirales* respectivamente, y en todos los casos muestran una precisa convergencia de la energía.

Error de superposición de base

El cálculo de la energía de interacción en sistemas débilmente enlazados, usualmente interaccionando a través de fuerzas de largo alcance, se suele realizar con el acercamiento denominado supra-molecular. En él se obtienen la energía de interacción como la diferencia de la energía total del sistema completo y las energías de los subsistemas que interaccionan. Sin embargo, el uso de conjuntos de funciones de base finitas, centradas en los átomos y el formalismo de combinación lineal de orbitales atómicos, *LCAO* (de su sigla en inglés, *Lineal Combination of Atomic Orbitals*), conduce al denominado error de superposición

⁴Algoritmo de *Pulay* o de inversión directa del subespacio de iteración, *DIIS* (de su sigla en inglés *Direct Inversion in the Iteration Subspace*), que acelera la convergencia de la matriz densidad cuando los algoritmos de mezclado lineal no son eficientes. Para ello se tiene en cuenta la historia de la convergencia, incluyendo en la matriz densidad semilla del siguiente paso de autoconsistencia, $n + 1$, un peso de las matrices obtenidas en N pasos de anteriores: $n_{in}^{n+1} = \alpha n_{out}^n + (1 - \alpha)n_{in}^n$, siendo α un parámetro ajustable y donde n_{in}^n y n_{out}^n son construídas como combinaciones lineales, pesadas de forma que se minimice la distancia entre ellas, de las matrices semilla y obtenidas, respectivamente, de los N pasos de autoconsistencia anteriores.

⁵En el esquema denominado *kgrid* el valor del parámetro que especifica el muestreo en puntos del espacio recíproco tiene unidades de longitud (\AA) [23].

de base, *BSSE* (de su sigla en inglés, *Basis Set Superposition Error* [24]. El error se introduce porque la completitud del conjunto de funciones de base no es la misma en las distintas geometrías, ya que la densidad electrónica alrededor de un núcleo puede ser descrita parcialmente por los orbitales centrados en otro átomo. En un complejo formado por varias moléculas o subsistemas, las funciones de base de uno de ellos puede aumentar la completitud de las funciones de base del un subsistema con el que interactúa. Esto lleva a una disminución artificial de la energía y, en consecuencia, a una sobreestimación de la energía de interacción.

El método de corrección del *BSSE* más extendido es el método *counter poise*, *CP* [24–26]. En esta corrección, se utiliza la base de todo el sistema para calcular las energías de los subsistemas involucrados y se usan estas energías corregidas para el cálculo de la energía de interacción⁶. La expresión para la energía corregida queda:

$$\Delta E^{corregida}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B) \quad (5.3)$$

donde en el paréntesis se especifica el sistema, en el subíndice la geometría y en el superíndice el conjunto de funciones de base utilizado. Para incluir las funciones de base de todo el sistema en el cálculo de las energías de los subsistemas, se utilizan los denominados átomos *fantasma* (del inglés, *ghost*). Esto implica incluir los orbitales atómicos de los átomos que no pertenecen al subsistema, en las posiciones atómicas donde se encuentran dichos átomos en el sistema completo, eliminando cualquier rastro del átomo en la simulación.

En todos las simulaciones que se presentan en el presente capítulo el *BSSE* ha sido corregido.

⁶Esta implementación de la corrección del *BSSE* mediante el método *CP* es la más sencilla posible. En el capítulo 6 se describe un método que separa y analiza los efectos de la falta de completitud de base en la relajación e interacción. Este tratamiento involucra un mayor número de cálculos y, por tanto, un mayor coste computacional. Para los sistemas que nos ocupan, usando bases optimizadas triple- ζ con polarización, se observa que la corrección aquí descrita ofrece resultados satisfactorios. Los test fueron realizados comparando con cálculos de ondas planas en diferentes sistemas de carbono

Nanotubos de pared única

Se han realizado simulaciones, con el funcional *vdW-DF*, para *SWNTs* de los tres tipos que se describían en secciones anteriores, (n,n) , $(m,0)$ y (p,q) , que se usarán más adelante en los cálculos con *DWNTs*. Para el cálculo del parámetro de red se optimizan las coordenadas atómicas de los nanotubos a diferentes tamaños de celda y se estudia la dependencia de la energía con esa variación. En el caso de nanotubos *butaca* se ha variado n desde 5 a 17. El parámetro de red en la dirección de los nanotubos (longitud de la celda unidad) se ha calculado explícitamente para el $(5,5)$, $(8,8)$, $(10,10)$, $(13,13)$ y $(15,15)$. En todos los casos se obtuvo un valor de 2.486 Å y 1.438 Å de distancia entre carbonos. Estos valores son un 1 % mayores que los encontrados experimentalmente (dentro del error experimental) en *SWNTs* [27, 28]. Para el resto de nanotubos *butaca* calculados se ha impuesto este valor del parámetro de red. En los nanotubos *zigzag* se varía m entre 8 y 21, obteniendo parámetros de red de 4.301 Å y 4.304 Å, que implica una distancia teórica entre carbonos de 1.434 Å y 1.435 Å, para el $(9,0)$ y el $(18,0)$ respectivamente. En el resto de nanotubos *zigzag* calculados estos parámetros fueron fijados a 4.301 Å para el $(8,0)$, $(11,0)$ y $(12,0)$ y en 4.304 Å para el $(17,0)$, $(19,0)$ y $(21,0)$. En el caso de nanotubos *quirales* se han calculado el $(8,2)$ y $(16,4)$. Los parámetros de red son 6.565 Å y 6.570 Å respectivamente, mientras que el valor medio de la distancia carbono-carbono es de 1.439 Å y 1.426 Å.

En la Tabla 5.1 se resumen los valores obtenidos para todos los *SWNT*. En la Fig. 5.3 se muestra la evolución de la energía por átomo de carbono con el diámetro de los nanotubos. La línea negra representa una interpolación de splines cúbicos de los valores de los nanotubos *butaca*, marcados con círculos negros. Los *zigzag* y *quirales* están representados por cuadrados azules y rombos rosas, respectivamente. Se puede observar que el valor de la energía converge al valor de una lámina de grafeno, representado por una línea horizontal roja.

Nanotubo	Nº átomos	Radio (Å)	Par. Red (Å)	\bar{D}_{C-C} (Å)	Energía (eV/at.)
(5,5)	20	6.91	2.486	1,43	155.298
(6,6)	24	8.30	2.486*	1,43	155.351
(7,7)	28	9.63	2.486*	1,43	155.383
(8,8)	32	11.04	2.486	1,43	155.403
(9,9)	36	12.35	2.486*	1,43	155.417
(10,10)	40	13.78	2.486	1,43	155.428
(11,11)	44	15.10	2.486*	1,43	155.436
(12,12)	48	16.49	2.486*	1,43	155.441
(13,13)	52	17.88	2.486	1,43	155.446
(14,14)	56	19.24	2.486*	1,43	155.449
(15,15)	60	20.59	2.486	1,43	155.452
(16,16)	64	21.97	2.486*	1,43	155.455
(17,17)	68	23.33	2.486*	1,43	155.457
(8,0)	32	6.43	4.301*	1.443	155.268
(9,0)	36	7.22	4.301	1.443	155.303
(11,0)	44	8.77	4.301*	1.439	155.364
(12,0)	48	9.55	4.301*	1.446	155.380
(17,0)	68	13.49	4.304*	1.436	155.426
(18,0)	72	14.32	4.304	1.438	155.425
(19,0)	76	15.02	4.304*	1.436	155.435
(21,0)	84	16.65	4.304*	1.436	155.442
(8,2)	56	7.34	6.565	1.439	155.432
(16,4)	112	14.54	6.570	1.426	155.314

*Valor prefijado.

Tabla 5.1 – Se muestran los valores del radio, el parámetro de red, la distancia media entre carbonos y la energía por átomo, obtenidas en las simulaciones de SWNTs con el funcional vdw-DF.

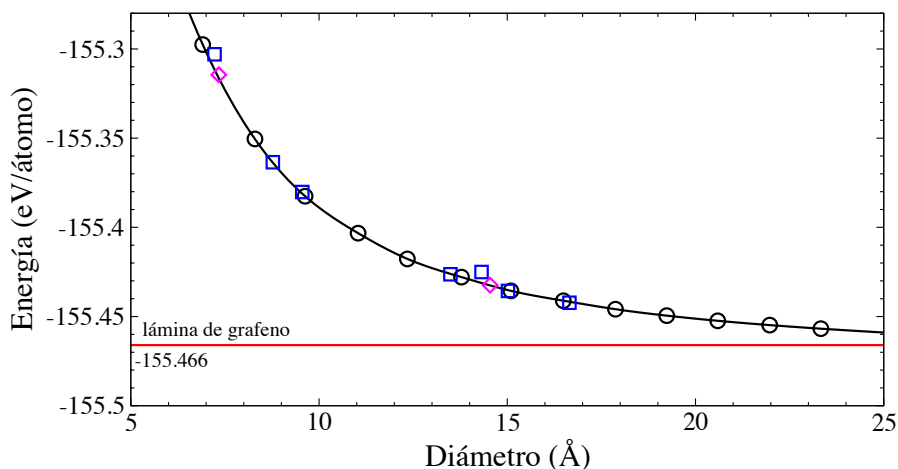


Figura 5.3 – Energía por átomo frente a diámetro para SWNTs, obtenida con el funcional *vdw-DF*. En círculos negros nanotubos *butaca* desde (5,5) hasta (17,17), en cuadrados azules nanotubos *zigzag* desde (8,0) hasta (21,0) y en rombos rosas nanotubos *quiral* (8,2) y (16,4). La línea negra es una interpolaciones por splines cúbicos de los valores de los nanotubos *butaca*. La línea roja muestra la energía por átomo en la lámina de grafeno.

Nanotubos de pared doble

La simulación de *DWNTs* presenta una limitación que condiciona el tipo de sistemas a estudiar. Debido al tamaño finito de las celdas de simulación el tubo interior y exterior deben ser conmensurados. Esto es posible para combinaciones *butaca*(n,n) @ *butaca*(m,m) y *zigzag*($n,0$) @ *zigzag*($m,0$), en principio para todo $m > n$. En los nanotubos *quirales* solo es posible encontrar tamaños conmensurados para algunas combinaciones. Otra limitación en los nanotubos *quirales* es el tamaño del parámetro de red y el subsiguiente aumento del número de átomos de la celda unidad. En la Tabla 5.1 se puede ver que para el caso de (8,2) el parámetro de red es 1.5 y 2.5 mayor que para los *zigzag* y *butaca*, respectivamente. Esta proporción se mantiene en el número de átomos, si se comparan nanotubos de diámetro similar. Es inmediato deducir que el coste computacional de las simulaciones sigue el orden *butaca*, *zigzag* y *quiral*, para un mismo diámetro. Teniendo en cuenta estos condicionantes se han realizado

simulaciones sobre 25 nanotubos diferentes, 17 *butaca*, siete *zigzag* y uno *quiral*.

La Fig. 5.4 muestra la dependencia de la energía de formación con el espaciado inter-tubular, para las tres aproximaciones del canje-correlación (*LDA*, *GGA* y *vdW-DF*), representada por cuadrados, círculos y triángulos respectivamente. Se ha usado la serie de nanotubos *butaca* $(5,5)@(n,n)$, con n variando entre 8 y 15. La energía de formación que se explicita en la figura es la resta de la energía total del sistema final, menos las energías parciales de los subsistemas iniciales que lo componen. Teniendo en cuenta la interacciones de largo alcance en el canje-correlación, se obtiene una distancia inter-tubular óptima para estos *DWNTs*, 3.432 Å, que corresponden al nanotubo $(5,5)@(10,10)$. Los radios de los nanotubos varían ligeramente de los presentados en la Tabla 5.1, debido al efecto de la interacción durante la optimización geométrica. Sirva como ejemplo la máxima variación que se observa en el $(5,5)@(8,8)$, cuyos radios pasa a ser 6.53 Å y 11.79 Å. La figura evidencia un energía de formación menor que cero para los cálculos realizados con *LDA*, que ya fueron calculados a principios de los años noventa [29]. Sus energías de interacción reproducen un enlace débil, a pesar de la ausencia de dispersión. Esto se debe a una cancelación fortuita de errores, como se apunta en el Capítulo 1. La *GGA* muestra también valores menores a cero, que son consecuencia de la parametrización usada⁷.

La Fig. 5.5 muestra los cálculos realizados sobre todos los *DWNTs* usados. Los símbolos no coloreados representan la energía de interacción entre tubos relajados individualmente, mientras que los coloreados son las energías de formación que se calculan ahora como la diferencia entre la energía total del sistema relajado, menos las energías parciales de los subsistemas en el sistema total. Si comparamos unos y otros, se comprueba el efecto mencionado anteriormente de la influencia de la interacción en la geometría, mayor al disminuir la distancia entre los tubos. En la figura se han incluido las energías de interacción de dos láminas de grafeno en las tres aproximaciones. Se comprueba que las energías de interacción de los nanotubos, relajados individualmente, siguen fielmente la interacción de la bicapa hasta los mínimos. En la parte repulsiva del potencial, aparecen pequeñas diferencias que pueden ser achacadas al efecto que

⁷En el capítulo 2 se da cuenta de este efecto y se explica porque los autores del funcional *vdW-DF* escogen la revisión de esta parametrización para el canje [20,30,31].

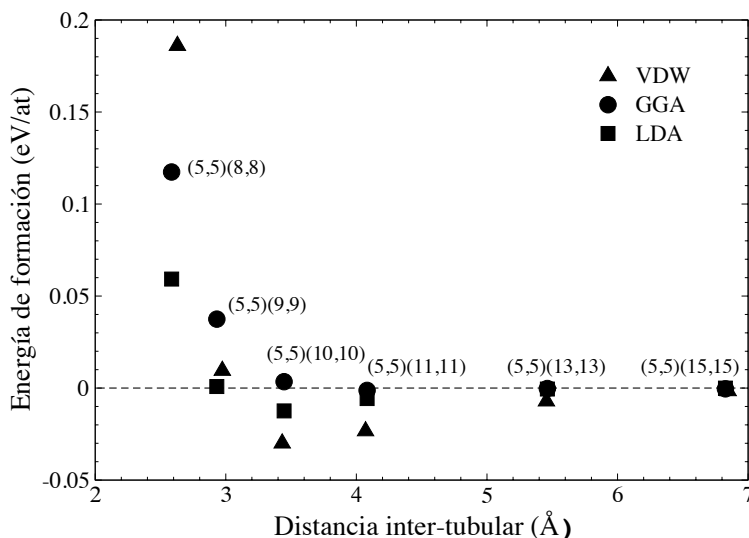


Figura 5.4 – Energía de formación por átomo en función de la distancia inter-tubular para la serie butaca(5,5)@(n,n), en los tres tratamientos del canje-correlación.

la curvatura de los tubos tiene en la hibridación atómica frente a una geometría con hibridación sp^2 perfecta como la de la bicapa. Podemos observar que el mínimo de la curva para la bicapa de grafeno con vdW - DF es ligeramente mayor al experimental. Esto se debe a un efecto de sobrestimación conocido de este funcional en las distancias de equilibrio [32–35]. Este mismo efecto se puede observar en los $DWNT$ s. Si en la figura anterior, Fig. 5.4, se obtenía un valor inter-tubular con un acuerdo casi perfecto respecto a los experimentos para las geometrías butaca [36], ahora con un mayor muestreo de geometrías se observa esta sobre-estimación. Aún con esta sobre-estimación, se puede concluir que para sistemas de nanotubos el acuerdo es bueno con respecto a los experimentos [36–39], entre los que aparece una disparidad de resultados dependiente de las técnicas y muestras. En las energías de formación, con los sistemas relajados en interacción, se obtienen valores levemente mayores a los de la bicapa, para GGA y

vdW-DF, y algo más que leves para *LDA*. Estas diferencias se hacen muy notables para distancias inter-tubulares pequeñas, donde la interacción es muy grande.

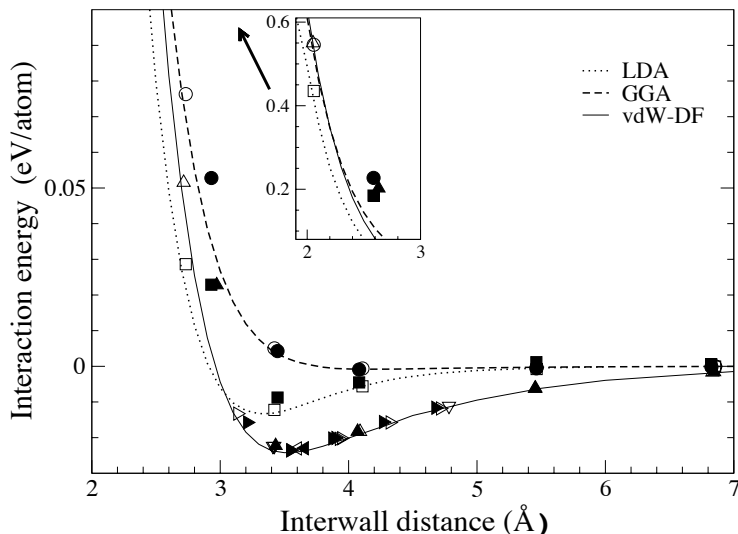


Figura 5.5 – Energía de interacción y formación por átomo de carbono entre diferentes DWNTs, como función de la separación inter-tubular, usando LDA (cuadrados), GGA (círculos) y *vdW-DF* (triángulos). Las energías de interacción, marcada con símbolos sin rellenar, corresponden a la que aparece entre dos tubos relajados individualmente y acercados rigidamente. La energía de formación, símbolos coloreados, incluye la relajación de la geometría inducida por la interacción. La geometría de los tubos son los butaca (5,5)@(m,m) (\square , \circ , \triangle) y (n,n)@(m,m) con $n > 5$ (∇), los zigzag (n,0)@(m,0) (\triangleright) y el quiral (8,2)@(16,8) (\triangleleft). Se han incluido las curvas de interacción para la lámina de grafeno en cada una de las aproximaciones.

La energía de interacción *LDA* de la Fig. 5.5, aunque da unas distancias de enlace muy parecidas al experimento, razón por la cual históricamente indujo al error de que podía describir las fuerzas van der Waals, subestima la interacción en un factor 2. La energía de interacción por átomo parece no depender, apreciablemente, de la quiralidad ni del tamaño, estando muy bien representada por la interacción entre dos capas de grafeno. Aún así, la relajación de los radios

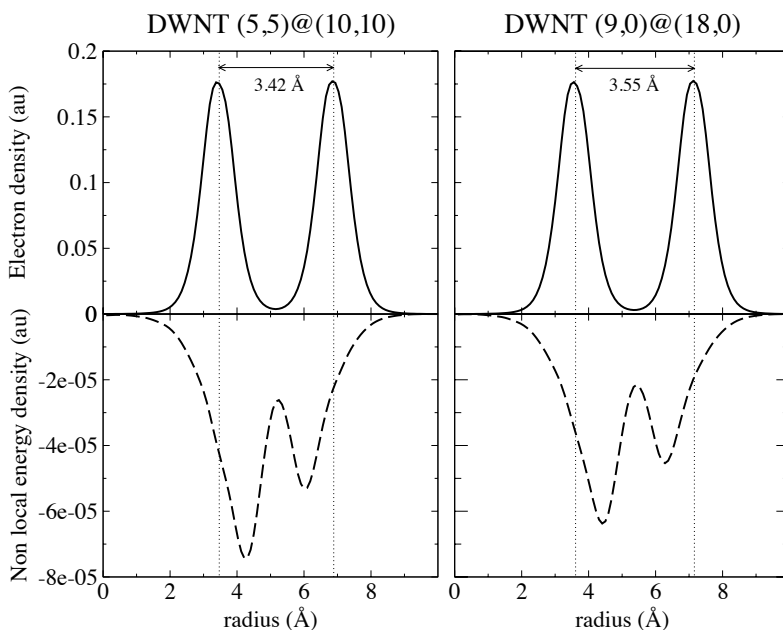


Figura 5.6 – Panel superior: densidad electrónica media, en Bohr^{-3} , como función de la distancia al eje de los DWNTs. Panel inferior: densidad de energía de interacción no local media, $\text{Hartree}/\text{Bohr}^3$, como función de la distancia al eje de los DWNTs. Las líneas punteadas marcan la posición atómica de los tubos interior y exterior, y se muestra esa distancia en Å.

de los tubos conduce a pensar en un potencial repulsivo de pendiente mayor entre tubos que en la bicapa. La diferencia entre la energía de formación y la de interacción se puede interpretar como la energía elástica de deformar los tubos hasta su geometría final, y es, por tanto, la energía que induce la relajación.

Se ha calculado la distribución espacial de la densidad de energía no local, es decir, la parte que describe la contribución de las interacciones de largo alcance. Esta contribución es el integrando de la ecuación, integrado sobre una de las variables posición, \vec{r}_2 , como función de la distancia \vec{r}_1 a el eje de los nanotubos,

$$E_c^{nl}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \phi(q_1, q_2, r_{12}) \quad (5.4)$$

En la Fig. 5.6 se muestra, en los paneles superiores, la densidad electrónica media como función de la distancia al eje en los tubos *butaca*(5,5)@(10,10) y en el *zigzag*(9,0)@(18,0). En los paneles inferiores se dibuja la densidad de energía de interacción no local, es decir, la diferencia entre las densidades de energía no local del *DWNT* y los *SWNTs* que lo componen. Se puede observar que esta densidad de energía se concentra en el interior del tubo exterior y en el exterior del tubo interior, solapando las correspondientes a cada tubo en su decaimiento con la distancia. Por el otro lado de los tubos externo e interno, esta densidad sigue a la distribución de densidad electrónica. La densidad de energía no local en el (5,5)@(10,10) es mayor, en valor absoluto, debido a una distancia inter-tubular menor que para el (9,0)@(18,0), 3.42 Å y 3.55Å respectivamente. Aunque los picos son diferentes, su altura pesada con el radio es prácticamente igual.

La Fig 5.7 muestra una secuencia de mapas de la densidad electrónica, en el panel superior, y la densidad de la energía de interacción no local, panel inferior, en el nanotubo(5,5)@(10,10) para planos varios XY. Se han incluido aquellos que coinciden con las coordenadas atómicas de los átomos del tubo (izquierda y derecha) y un plano intermedio donde se visualiza el enlace entre los átomos (centro). Se vuelve a observar, de forma más visual, que el radio de la densidad electrónica coincide con los radio de los nanotubos, mientras que la densidad de energía de interacción no local aparece dentro del espacio inter-tubular.

Movimiento relativo en nanotubos de doble pared

Dos cilindros concéntricos de radio fijo⁸, que poseen superficies iguales y no homogéneas, y cuyo movimiento en la coordenada radial está constreñido por una interacción, en este caso van der Waals, poseen solo dos grados de libertad para el movimiento relativo de uno respecto al otro, su posición angular y el desplazamiento longitudinal en el eje de simetría. Los primeros en observar movimiento telescópico en nanotubos fueron *Cumings* y *Zettl* [40], que de forma reversible extraían un conjunto de 4 nanotubos concéntricos de un *MWNTs* de 9

⁸Debe ser entendido como una aproximación, ya que el radio puede variar en función de la optimización geométrica.

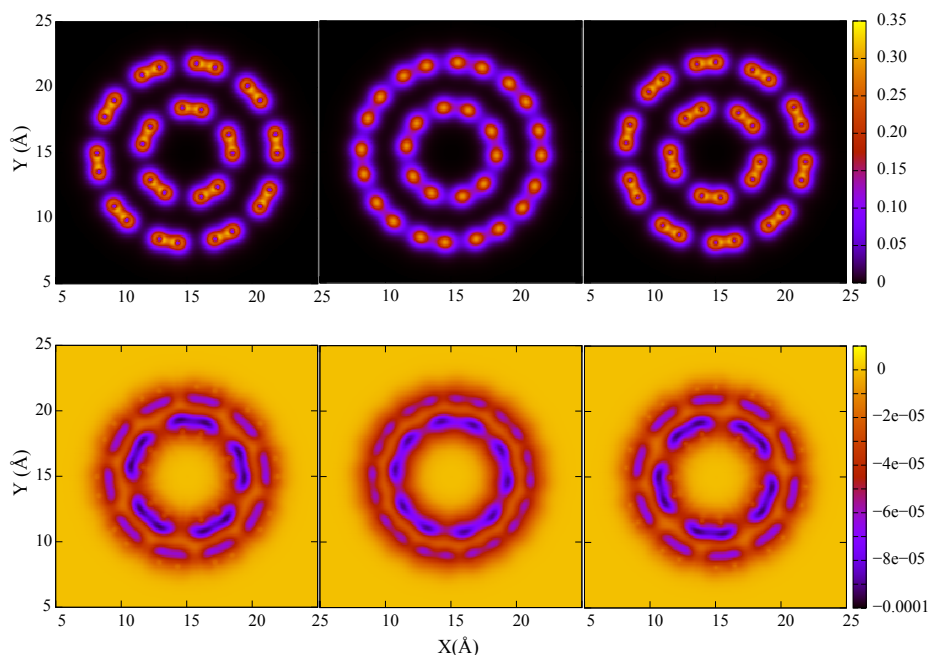


Figura 5.7 – Panel superior: densidad electrónica media, en Bohr^{-3} , de planos XY a lo largo del eje del nanotubo $(5,5)@(10,10)$. Panel inferior: densidad de energía de interacción no local media, $\text{Hartree}/\text{Bohr}^3$. Los planos corresponden a la posición atómica de los primeros átomos en la celda unidad, a una posición intermedia que refleja el enlace y a la posición atómica de los segundos átomos en la celda unidad.

paredes.

En esta sección se usan *DWNTs* $(5,5)@(10,10)$, $(9,0)@(18,0)$ y $(8,2)@(16,4)$ infinitos estudiados anteriormente. El tubo exterior se desplaza en la dirección angular, ϕ , y en la dirección longitudinal, z , para explorar la variación de la energía de interacción entre los tubos. Dos ejemplos de estos mapas de energía se muestran en la Fig. 5.8, donde el panel de la izquierda corresponde al $(5,5)@(10,10)$ y el de la derecha al $(9,0)@(18,0)$. Es inmediato comprobar que aparece un eje fácil para el desplazamiento relativo de los tubos, que es solidario con la geometría de los tubos. Cada una de las geometrías tiene enlaces C-C

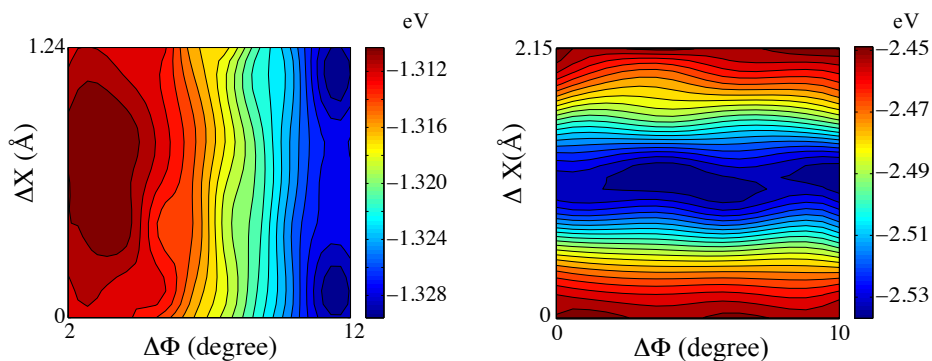


Figura 5.8 – Mapas de energía de interacción entre tubos *butaca* (5,5)@(10,10), izquierda, y *zigzag* (9,0)@(18,0), derecha, en función de los grados de libertad del sistema, rotación y desplazamiento relativos, ejes x e y respectivamente. Los valores de la energía representan la energía de interacción total en la super-red que engloba ambos tubos.

orientados a lo largo de una de las coordenadas que describen los grados de libertad del movimiento telescópico⁹. Los *butaca* presentan estos enlaces a lo largo de la circunferencia del tubo, y por tanto a lo largo de la rotación relativa, y en los *zigzag* se colocan paralelos al eje longitudinal. El eje fácil es ortogonal a la dirección en la que se orientan estos enlaces C-C; de forma que la barrera de energía que desfavorece el movimiento, aparece cuando los enlaces de un tubo han de desplazarse paralelamente a los del otro. Esto implica, según muestra la Fig. 5.8, que el deslizamiento entre tubos está favorecido en tubos *butaca* y, por contra, la rotación relativa está favorecida en la geometría *zigzag*. Las pequeñas variaciones de energía de interacción que muestra la figura en el eje fácil, y consecuentemente las diferencias del valor absoluto de las barreras, atienden a la posición relativa en la estructura de panal de abeja de los átomos de ambos tubos.

Para la representación analítica de los mapas de energía, se proyectan las coordenadas del tubo interior sobre las coordenadas del exterior. Se multiplican las coordenadas x e y por la relación entre los radios de los tubos, R_{ext}/R_{int} ,

⁹Es evidente que también aparecen enlaces C-C en otras direcciones, a $\sim 30^\circ$ y $\sim 60^\circ$, tal como corresponde a la geometría *panal de abeja* enrollada.

DWNT	(5,5)@(10,10)	(9,0)@(18,0)	(8,2)@(16,4)
Δx_z	1.24	2.15	0.47
Δx_ϕ	2.15	1.24	0.81
U_z^{LDA}	0.07	1.38	0.00
U_ϕ^{LDA}	0.48	0.16	0.00
U_z^{vdW}	0.04	1.22	0.00
U_ϕ^{vdW}	0.43	0.06	0.00

Tabla 5.2 – Periodicidades ($\Delta x_i = 2\pi/G_i$, en Å) y barreras de energía U_i (en meV por átomo de tubo exterior) para la traslación ($i = z$) y la rotación ($i = \phi$) del tubo exterior, relativa al tubo interior, en los DWNT's. Δx_ϕ es la longitud a lo largo de la circunferencia del tubo exterior (la coordenada x en la proyección explicada en el texto) y Δx_z en la dirección longitudinal. Para el nanotubo quiral (8,2)@(16,4) las barreras de energía en ambas aproximaciones, LDA y vdW, son menores que la precisión computacional, $\sim 0,01$ meV/átomo.

y se desenrollan las coordenadas sobre un plano, repitiendo la periodicidad en el eje x , que correspondería a la circunferencia de los tubos. Se obtienen dos redes periódicas planas, conmensuradas en los casos estudiados, con vectores de red recíprocos \vec{a}_i y \vec{b}_i , con $i = 1, 2$. Los mapas de energía pueden ser entonces representados como función de la posición \vec{x} en este plano relativa a la del mínimo, por una expansión de la forma,

$$U(\vec{x}) = U_0 - \frac{1}{4} \sum_{\vec{G} \neq 0} U_G \cos(\vec{G}\vec{x}) \quad (5.5)$$

donde \vec{G} son los vectores de la super-red, común a los vectores recíprocos \vec{a}_i y \vec{b}_i , y U_G son las alturas de las barreras a lo largo de \vec{G} . Limitando esta expansión a los dos primeros vectores de onda, $\pm\vec{G}_1$ y $\pm\vec{G}_2$, que en los casos estudiados son paralelo y ortogonal a la dirección longitudinal, se obtiene una buena aproximación, con los parámetros presentados en la Tabla 5.2.

Los valores de las barreras presentados en la Tabla 5.2 muestran que mayores distancias entre barreras conducen a mayores alturas de estas. Esto está en acuerdo cualitativo con cálculos anteriores, aunque dichos cálculos varían hasta un orden de magnitud dependiendo de los métodos utilizados [41–43]. Las barreras aquí obtenidas están en buen acuerdo con las de las referencias [42–45], puntualizando que las pequeñas discrepancias con *Bichoutskaia et al.* pueden

deberse a las utilización de diferentes bases y a un muestreo más fino en espacio recíproco usada en esta Tesis. Se observa una sistemática sobreestimación de las barreras de energía en la aproximación *LDA*, respecto a los resultados obtenidos con *vdw*. Los valores obtenidos para las barreras de energía son ~ 3 -4 veces mayores que los valores experimentales, $17 \mu\text{eV}/\text{átomo}$ [46], y la estimación de la fuerza de fricción estática, $F_s = (dU/dx)_{\text{max}} = \pi U_G/2\Delta x$, es en la misma medida mayor que la experimental, $2,3 \cdot 10^{-14} \text{ N}/\text{átomo}$ [40]. Dada la incertidumbre que los trabajos experimentales ofrecen sobre la quiralidad exacta de los nanotubos, estos resultados pueden considerarse satisfactorios. El *quiral* estudiado mostraba barreras de energía muy pequeñas en ambos grados de libertad del movimiento relativo, por debajo incluso de la precisión del cálculo, $0,01 \text{ eV}/\text{átomo}$.

5.4 Conclusiones

En los *SWNT's* el parámetro de red no se ve afectado por el diámetro del tubo, o lo hace de forma residual. En los tubos *butaca* con geometrías de (5,5) y (15,15) (lo que corresponde con diámetros entre $6,9 \text{ \AA}$ y $20,6 \text{ \AA}$), se comprueba que el parámetro de red permanece invariable con una precisión de décimas de picometro. Para la geometría *zigzag* se comprueba que en tubos variando de (8,0) a (21,0), con diámetros de $6,4 \text{ \AA}$ a $16,7 \text{ \AA}$, la variación es de $0,3 \text{ pm}$. Para las quiralidades estudiadas de (8,2) y (16,4), esta variación es de $0,5 \text{ pm}$.

Las energías de formación de los *SWNT's* convergen a la lámina de grafeno, independientemente de la geometría, obteniéndose energías de formación menores de $0,01 \text{ eV}/\text{átomo}$, para el nanotubo de mayor diámetro estudiado, el *butaca* (17,17) de $23,3 \text{ \AA}$ de diámetro.

Las energías de formación en nanotubos de doble pared conmensurados muestran distancias intertubulares cercanas a los valores de la bicapa de grafeno, En la parametrización *PBE* del canje correlación aparece un enlace muy leve, prácticamente nulo. Los cálculos en la aproximación *LDA* evidencia una subestimación del enlace, corroborando resultados anteriores. Por su parte, la

inclusión de las fuerzas de van der Waals en el intercambio-correlación muestran energías exotérmicas de formación con valores óptimos en torno a los 30 meV/átomo del *DWNT*.

Las energías de interacción entre tubos, obtenidas con *vdW-DF*, reproducen el comportamiento asintótico para largas distancias y son fieles a la curva de interacción de la bicapa de grafeno. Aparece una pequeña sobreestimación de las distancias de interacción. A cortas distancias la relajación atómica, inducida por la interacción entre tubos, provoca un aumento de la pendiente en el potencial, respecto al de la bicapa. La aproximación *LDA*, aunque ofrece una buena estimación de la distancias de enlace, subestima en un factor 2 la energía de interacción entre tubos. La distribución espacial de la densidad de la energía de interacción no local, responsable final del enlace débil entre tubos, muestra dos regiones de máximos en la zona intertubular. Estos máximos se localizan en las cercanías de la parte exterior del tubo interior y en la parte interior del tubo exterior, solapando sus decaimientos en todo el espacio intertubular.

Se ha estudiado el movimiento relativo de *DWNT*'s, que corresponde a un movimiento telescópico con dos grados de libertad, rotación y deslizamiento. Se comprueba la existencia de un eje fácil solidario con la geometría, que beneficia el deslizamiento relativo para los tubos *butaca* y la rotación relativa para la geometría *zigzag*. Las barreras de energía en el nanotubo *quiral* estudiado están por debajo de la precisión del cálculo, 0,01 meV/átomo, en ambos grados de libertad. Estos resultados están en perfecto acuerdo cualitativo con otros resultados, tanto teóricos como con experimentos. Cuantitativamente, los resultados teóricos presentan una variación de hasta un orden de magnitud dependiendo del método. Los resultados aquí presentados están en acuerdo con [42–45]. En la comparación con el experimento nuestras barreras son entre 3 y 4 veces mayores, lo que consideramos satisfactorio, debido a la gran incertidumbre de la quiralidad que presentan los experimentos.

Bibliografía

- [1] A. RODE, S. HYDE, E. GAMALY, R. ELLIMAN, D. McKENZIE, y S. BULCOCK, Structural analysis of a carbon foam formed by high pulse-rate laser ablation, *Applied Physics A: Materials Science & amp; Processing* **69**, S755–S758 (1999).
- [2] A. G. NASIBULIN, P. V. PIKHITSA, H. JIANG, D. P. BROWN, A. V. KRASHENINNIKOV, A. S. ANISIMOV, P. QUEIPO, A. MOISALA, D. GONZALEZ, G. LIENTSCHNIG, A. HASSANIEN, S. D. SHANDAKOV, G. LOLLI, D. E. RESASCO, M. CHOI, D. TOMANEK, y E. I. KAUPPINEN, A novel hybrid carbon material, *Nature Nanotechnology* **2**, 156–161 (2007).
- [3] A. D. McNAUGHT y A. WILKINSON, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"), International Union of Pure and Applied Chemistry, Cambridge, UK, segunda edición, 2006.
- [4] B. P. RUZSICKA, A. JODHAN, H. K. J. CHOI, O. P. STRAUZ, y T.Ñ. BELL, Chemistry of carbynes: reaction of CF, CCl, and CBr with alkenes, *Journal of the American Chemical Society* **105**, 2489–2490 (1983).
- [5] R. J. LAGOW, J. J. KAMPA, H.-C. WEI, S. L. BATTLE, J. W. GENGE, D. A. LAUDE, C. J. HARPER, R. BAU, R. C. STEVENS, J. F. HAW, y E. MUNSON, Synthesis of Linear Acetylenic Carbon: The 'sp' Carbon Allotrope, *Science* **267**, 362–367 (1995).
- [6] W. A. CHALIFOUX y R. R. TYKWINSKI, Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbyne, *Nature Chemistry* **2**, 967–971 (2010).
- [7] H. KROTO, Carbyne and other myths about carbon, *Chemistry World* **7**, 2489–2490 (2010).
- [8] C. FRONDEL y U. MARVIN, Lonsdaleite a Hexagonal Polyforph of Diamond, *Nature* **214**, 587–& (1967).
- [9] F. P. BUNDY y J. S. KASPER, Hexagonal Diamond—A New Form of Carbon, *The Journal of Chemical Physics* **46**, 3437–3446 (1967).
- [10] S. IJIMA, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature* **354**, 56–58 (1991).
- [11] X. WANG, Q. LI, J. XIE, Z. JIN, J. WANG, Y. LI, K. JIANG, y S. FAN, Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates, *Nano Letters* **9**, 3137–3141 (2009), PMID: 19650638.
- [12] L. BELLAROSA, E. BAKALIS, M. MELLE-FRANCO, y F. ZERBETTO, Interactions in Concentric Carbon Nanotubes: The Radius vs the Chirality Angle Contributions, *Nano Letters* **6**, 1950–1954 (2006), PMID: 16968006.
- [13] D. TOMANEK, Preface and Introduction, en *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, editado por A. JORIO, M. DRESSSELHAUS, y G. DRESSSELHAUS, número 111 in Topics in Applied Physics, Springer, Berlin, 2008.
- [14] R. SAITO, M. FUJITA, G. DRESSSELHAUS, y M. S. DRESSSELHAUS, Electronic structure of chiral graphene tubules, *Applied Physics Letters* **60**, 2204–2206 (1992).
- [15] P. ORDEJÓN, E. ARTACHO, y J. M. SOLER, Self-consistent order-*N* density-functional calculations for very large systems, *Phys. Rev. B* **53**, R10441–R10444 (1996).
- [16] J. M. SOLER, E. ARTACHO, J. D. GALE, A. GARCÍA, J. JUNQUERA, P. ORDEJÓN, y D. SÁNCHEZ-PORTAL, The SIESTA method for ab initio order- *N* materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2745 (2002).

- [17] J. P. PERDEW y A. ZUNGER, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* **23**, 5048–5079 (1981).
- [18] D. M. CEPERLEY y B. J. ALDER, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566–569 (1980).
- [19] J. P. PERDEW, K. BURKE, y M. ERNZERHOF, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- [20] M. DION, H. RYDBERG, E. SCHRÖDER, D. C. LANGRETH, y B. I. LUNDQVIST, Van der Waals Density Functional for General Geometries, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246401 (2004).
- [21] J. JUNQUERA, O. PAZ, D. SÁNCHEZ-PORTAL, y E. ARTACHO, Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations, *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [22] E. ANGLADA, J. M. SOLER, J. JUNQUERA, y E. ARTACHO, Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations, *Phys. Rev. B* **66**, 205101 (2002).
- [23] J. MORENO y J. M. SOLER, Optimal meshes for integrals in real- and reciprocal-space unit cells, *Phys. Rev. B* **45**, 13891–13898 (1992).
- [24] S. BOYS y F. BERNARDI, Calculation of small molecular interactions by differences of separate total energies - some procedures with reduced errors, *Molecular Physics* **19**, 553–& (1970).
- [25] H. B. JANSEN y P. ROS, Non-empirical molecular orbital calculations on the protonation of carbon monoxide, *Chemical Physics Letters* **3**, 140–143 (1969).
- [26] M. C. DAZA, J. A. DOBADO, J. M. MOLINA, P. SALVADOR, M. DURAN, y J. L. VILLAVECES, Basis set superposition error-counterpoise corrected potential energy surfaces. Application to hydrogen peroxide[centered ellipsis]X (X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, Li⁺, Na⁺) complexes, *The Journal of Chemical Physics* **110**, 11806–11813 (1999).
- [27] J. WILDOER, L. VENEMA, A. RINZLER, R. SMALLEY, y C. DEKKER, Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes, *Nature* **391**, 59–62 (1998).
- [28] T. ODOM, J. HUANG, P. KIM, y C. LIEBER, Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature* **391**, 62–64 (1998).
- [29] J.-C. CHARLIER y J.-P. MICHENAUD, Energetics of multilayered carbon tubules, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1858–1861 (1993).
- [30] D. C. LANGRETH, M. DION, H. RYDBERG, E. SCHRODER, P. HYLDGAARD, y B. I. LUNDQVIST, Van der Waals density functional theory with applications, *International Journal of Quantum Chemistry* **101**, 599–610 (2005).
- [31] Y. ZHANG y W. YANG, Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 890 (1998).
- [32] E. ZIAMBARAS, J. KLEIS, E. SCHRÖDER, y P. HYLDGAARD, Potassium intercalation in graphite: A van der Waals density-functional study, *Phys. Rev. B* **76**, 155425 (2007).
- [33] J. HOOPER, V. R. COOPER, T. THONHAUSER, N. A. ROMERO, F. ZERILLI, y D. C. LANGRETH, Predicting C-H/ π interactions with nonlocal density functional theory, *ChemPhysChem* **9**, 891–895 (2008).
- [34] J. KLEIS, E. SCHRÖDER, y P. HYLDGAARD, Nature and strength of bonding in a crystal of semiconducting nanotubes: van der Waals density functional calculations and analytical results, *Phys. Rev. B* **77**, 205422 (2008).

- [35] D. C. LANGRETH, B. I. LUNDQVIST, S. D. CHAKAROVA-KÄCK, V. R. COOPER, M. DION, P. HYLDGAARD, A. KELKKANEN, J. KLEIS, L. KONG, S. LI, P. G. MOSES, E. MURRAY, A. PUZDER, H. RYDBERG, E. SCHRÖDER, y T. THONHAUSER, A density functional for sparse matter, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 084203 (2009).
- [36] L. GUAN, K. SUENAGA, y S. IJIMA, Smallest Carbon Nanotube Assigned with Atomic Resolution Accuracy, *Nano Letters* **8**, 459–462 (2008), PMID: 18186659.
- [37] J. HUTCHISON, N. KISELEV, E. KRINICHNAYA, A. KRESTININ, R. LOUTFY, A. MORAWSKY, V. MURADYAN, E. OBRAZTSOVA, J. SLOAN, S. TEREKHOV, y D. ZAKHAROV, Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method, *Carbon* **39**, 761 – 770 (2001).
- [38] P. M. COSTA, S. FRIEDRICHS, J. SLOAN, y M. L. GREEN, Structural studies of purified double walled carbon nanotubes (DWNTs) using phase restored high-resolution imaging, *Carbon* **42**, 2527 – 2533 (2004).
- [39] J. M. ZUO, I. VARTANYANTS, M. GAO, R. ZHANG, y L. A. NAGAHARA, Atomic Resolution Imaging of a Carbon Nanotube from Diffraction Intensities, *Science* **300**, 1419–1421 (2003).
- [40] J. CUMINGS y A. ZETTL, Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes, *Science* **289**, 602–604 (2000).
- [41] R. SAITO, R. MATSUO, T. KIMURA, G. DRESSELHAUS, y M. DRESSELHAUS, Anomalous potential barrier of double-wall carbon nanotube, *Chemical Physics Letters* **348**, 187 – 193 (2001).
- [42] J.-C. CHARLIER y J.-P. MICHENAUD, Energetics of multilayered carbon tubules, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1858–1861 (1993).
- [43] A. V. BELIKOV, Y. E. LOZOVIK, A. G. NIKOLAEV, y A. M. POPOV, Double-wall nanotubes: classification and barriers to walls relative rotation, sliding and screwlike motion, *Chemical Physics Letters* **385**, 72 – 78 (2004).
- [44] E. BICHOUTSKAIA, A. M. POPOV, A. EL-BARBARY, M. I. HEGGIE, y Y. E. LOZOVIK, Ab initio study of relative motion of walls in carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* **71**, 113403 (2005).
- [45] E. BICHOUTSKAIA, M. I. HEGGIE, A. M. POPOV, y Y. E. LOZOVIK, Interwall interaction and elastic properties of carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* **73**, 045435 (2006).
- [46] A. BARREIRO, R. RURALI, E. R. HERNÁNDEZ, J. MOSER, T. PICHLER, L. FORRÓ, y A. BACHTOLD, Subnanometer Motion of Cargoes Driven by Thermal Gradients Along Carbon Nanotubes, *Science* **320**, 775–778 (2008).

CLATRATOS DE AGUA: SIMULACIÓN AB INITIO DE UN SISTEMA CON TRES INTERACCIONES

La palabra *clatrato* hace referencia a la fase condensada de un tipo de molécula que contiene atrapada, en los intersticios de la red ordenada, a un segundo tipo de molécula. Estas estructuras también reciben el nombre de *compuestos de inclusión* o *complejos anfitrión-huésped*. Cuando las moléculas que forman la red son moléculas de agua, se denominan clatratos de hidrato, clatratos de agua o, en ocasiones, únicamente hidratos. El primer condicionante, aunque no el único, de los compuestos de inclusión es el volumen del intersticio o cavidad donde las moléculas individuales del segundo tipo, huésped, quedan atrapadas. En los hidratos, la configuración de moléculas de agua en una red cristalina crea cavidades de diferente forma y tamaño, con un volumen suficiente para permitir una amplia variedad de moléculas huésped. Entre estas posibilidades se encuentran las formas moleculares de elementos químicos de bajo número atómico, como H_2 , O_2 y N_2 ; gases nobles, Ar, Kr y Xe; gases diatómicos de bajo peso molecular, CO_2 , H_2S , CH_4 ; o algunos hidrocarburos más complejos y clorofluorocarbonos. Tanto la forma amorfa del hielo, como sus fase I_h o hexagonal (virtualmente todo el hielo de la biosfera) e I_c (única otra fase de hielo en condiciones naturales [1]), puede atrapar pequeñas moléculas a altas presiones en burbujas (Ar, O_2 , N_2 e incluso CH_4 y H_2) [2]. El tipo de

molécula huésped es de por sí una diferencia respecto a los clatratos de hidratos. Sin embargo, la diferencia clave de estos compuestos con el hielo radica en que los clatratos de hidratos son una fase metaestable del agua y, por tanto, no estables sin molécula huésped. Los clatratos de hidrato pueden existir a unas condiciones determinadas de presión, temperatura y concentración de huésped/es¹; pero el hecho diferencial es que por debajo de un umbral de ocupación de sus cavidades estas estructuras son inestables, se liberan los gases moleculares de su interior y las moléculas de agua se reestructuran en hielo, agua líquida o vapor, dependiendo de las condiciones de temperatura y presión.

6.1 Hidratos de Metano

La primera prueba documental de la existencia de hidratos de metano se debe a Sir Humphrey Davy en 1811. A partir de ese momento los esfuerzos de la comunidad científica se centraron en la identificación de los diferentes tipos de estructuras y huéspedes, así como en el estudio de sus propiedades termodinámicas. En 1934 [5] se descubre la formación de clatratos de hidratos en conducciones de gas, que provocaban su obstrucción. Este descubrimiento es el comienzo de una importante industria, que continua en la actualidad, dedicada al estudio de la formación, la predicción y la inhibición de estas estructuras en todo tipo de conducciones de hidrocarburos. El siguiente hito destacable en la historia de estos compuestos tiene lugar a mediados de los 60 del siglo pasado, cuando *Makagon* [6] demuestra la existencia de hidratos de metano naturales en los hielos perpetuos de Siberia. Durante los años posteriores comienza una búsqueda de yacimientos, se sugieren como fuente de energía, se realizan estimaciones de las reservas y se atrae el interés de científicos de múltiples disciplinas, gobiernos, petroleras, etc.

¹Una descripción del diagrama de fases presión temperatura para hidratos de metano y dióxido de carbono puede encontrarse en [3] y [4], respectivamente.

Localización y Abundancia

Las estimaciones globales de gas enclaustrado en este tipo de compuestos han decrecido durante los últimos 30 años a razón de un orden de magnitud por década. Mientras que en 1973 *Trofimuk et al.* [7] fijaba en $3 \cdot 10^{18} \text{ m}^3$ las reservas mundiales, *Milkov* [8] estimó en 2004 la acumulación en sedimentos marinos en $5 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 6.1 [9], estimaciones recientes vuelven a incrementar las cantidades de metano acumuladas en hidratos. En particular, *Klauda y Sandler* [10] presentan un mapa mundial de las reservas con una estimación muy favorable que identifica correctamente 68 de las 71 localizaciones conocidas en el momento del estudio. Ese estudio solo tiene en cuenta localizaciones sitas en los márgenes continentales.

Los hidratos de metano se forman allá donde se combinan las condiciones de presión, temperatura y concentración de metano necesarias (la mayoría de los hidratos se forman a partir de la acumulación de metano biogénico excretado como desecho por un tipo particular de bacterias). Se han encontrado en hielos permanentes de las zonas frías y debajo de los suelos marinos. Aunque se piensa que podrían existir en zonas remotas de los océanos, se estima que sería en cantidades menores que las que se concentran en el subsuelo marino de los márgenes continentales. Hasta ahora, se desconocen en profundidad las posibles reservas árticas y especialmente las antárticas. En la actualidad, en los desarrollos estratégicos de los clatratos de hidrato, tanto en la exploración como en la explotación, se trabaja con dos factores consensuados [11]:

1. La cantidad total de hidratos en los sedimentos marinos es varios órdenes de magnitud mayor que las reservas en hielos perpetuos.
2. Los hidratos encontrados en los hielos perpetuos a menudo presentan la ventaja de tener mayor concentración de metano y se encuentran en localizaciones más accesibles.

Actualmente, como muestra la Fig. 6.1 [9], más de 90 localizaciones de hidratos de metano han sido directa o indirectamente identificadas [12]. Según las

previsiones de *Klauda y Sandler* [10] las áreas geográficas con mayor cantidad de hidratos son el mar Árabe, la costa oeste de África y las costas de Perú, Chile y Bangladesh. Europa, por el contrario, es el continente con menores reservas.

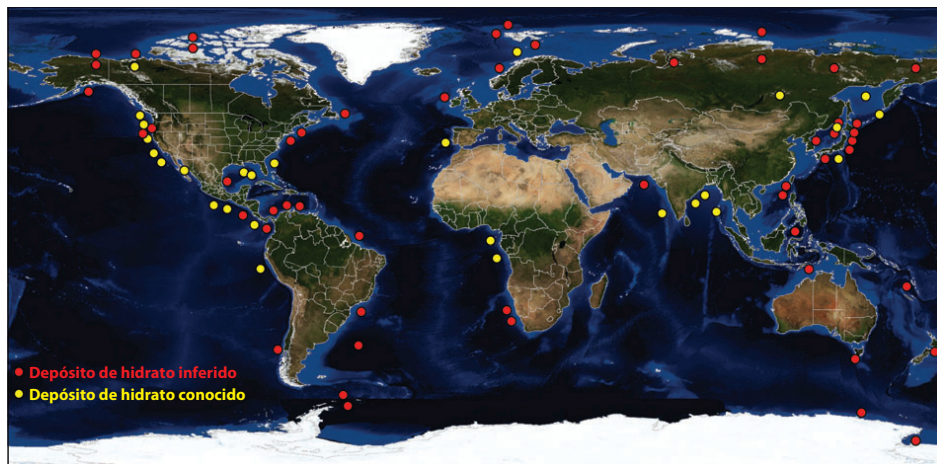


Figura 6.1 – Localización de las reservas mundiales de depósitos de clatratos de hidrato conocidas en 2009. Con un punto rojo los depósitos inferidos, en amarillo depósitos localizados.

Se puede concluir que en la actualidad todavía no hay un consenso claro acerca de las reservas mundiales. Sin embargo, sí está generalmente aceptado que las reservas mundiales de gas acumulado en estas estructuras son gigantescas. En la Tabla 6.1 se muestran las estimaciones de diferentes autores en la última década. Se observa que las cantidades serían equivalentes a las reservas mundiales de petróleo y gas, en la estimación menos optimista, y las excedería en un orden de magnitud, en la más optimista.

Interés Multidisciplinar

El descubrimiento y la constatación de la existencia de ingentes cantidades de metano almacenado en estas estructuras intensifica y amplía el interés sobre estos

Año	2008 [13]	2005 [10]	2004 [8]	2004 [14]	2002 [15]
Gt C	1600-2000	65000	500 - 2500	3000	10000

Tabla 6.1 – *Estimaciones de hidratos de metano de la última década en GigaToneladas de Carbono. Kevenvolden estimó en 2002 [15] que las reservas mundiales de hidrocarburos eran 5000 G t C.*

compuestos. Lo que empezó como una curiosidad científica de laboratorio y se convirtió en un problema tecnológico para la industria de los hidrocarburos, es en la actualidad objeto de estudio de diferentes disciplinas científicas. Es evidente, que el conocimiento profundo de los hidratos de metano debe atraer la atención de disciplinas como la química y la física del estado sólido. Debido a la potencialidad de estos compuestos para ser usados como fuente de energía², también es inmediato el interés de la energética, la termodinámica, la petrología y de muchas ramas de la ingeniería. A continuación se enumeran algunas disciplinas que a priori no parece tan obvio que centren su interés en estos sistemas, pero que muestra al lector su trascendencia e ilustra el término multidisciplinar.

Geología y Paleontología

El almacenamiento de metano en los sedimentos marinos y en los hielos perpetuos ha ocurrido a lo largo de la historia terrestre en diferentes periodos. Los hidratos de metano están ampliamente distribuidos por todo el planeta y se pueden encontrar reservas en casi la totalidad de los mares. El análisis comparativo de la concentración de metano en los los hidratos extraídos de diferentes estratos y diversos reservorios, puede dar información sobre las diferentes épocas terrestres. *Dickens et al* [16] indican que una masiva disociación de hidratos de metano explica el incremento abrupto de temperatura, entre 4° y 8° C, que tuvo lugar durante un periodo corto de la historia terrestre³ llamado Máximo Térmico del Paleoceno Superior. También una disociación masiva de estas estructuras y la consecuente liberación de metano en la atmósfera ha sido sugerida como una posible causa, o al menos una notable contribución, a la extinción masiva de especies durante la era Permiana [17, 18]. La hipótesis se soportada en los

²Estrictamente la fuente de energía es el metano que almacenan.

³10³ años

resultados de balance de masas que sugieren fluctuaciones extremas de $\delta^{13}\text{C}$ [19].

Cuando los hidratos de gas se encuentran enclaustrados en los huecos de los sedimentos oceánicos pueden actuar como cemento, compactando y estabilizando el suelo oceánico. El grado de fortaleza de esta unión es una función de la temperatura, la presión, el tamaño, la densidad y la ocupación [20]. Sin embargo, si los depósitos no están consolidados, los hidratos de metano previenen el incremento de la compactación aumentando la presión litográfica. Expuestos a menor presión y/o mayor temperatura los clatratos se descomponen, descendiendo la compactación del suelo oceánico y provocando el hundimiento de laderas continentales. Exploraciones con métodos sísmicos y sonar han mostrado que estos movimientos de tierra, de diferentes tamaños y morfología, son característicos de todas las laderas continentales [21]. El suelo marino en estas zonas muestra depresiones con forma de cráter, los denominados *pockmarks* (picado de viruela), que indican respiraderos de fluido o gas.

Ciencias Ambientales

Una de las máximas preocupaciones con respecto a los clatratos es el impacto que podría tener en la atmósfera una eventual liberación de los hidrocarburos que en ellos se almacenan. El metano es un gas de potente efecto invernadero⁴ y la estabilidad y ocupación de los hidratos de metano depende de la temperatura. Por estos motivos, el calentamiento global actual podría convertirse en un condicionante para la estabilidad de estas estructuras. Se ha sugerido la posibilidad de inducir un cambio climático abrupto, argumentando la repetición de la *hipótesis del fusil de clatratos* [22]. Esta hipótesis propone que un efecto de desestabilización de los hidratos de metano contribuyó, durante la última era cuaternaria, al aumento abrupto de la temperatura global del planeta, provocando así un efecto retro-alimentado sobre estas estructuras, tanto las terrestres como las submarinas. Además, sugiere que este cambio se pudo producir en un periodo de tiempo pequeño, incluso comparable con la vida de un ser humano. Aunque a día de hoy parece probado que la hipótesis no es correcta [23, 24], en particular en lo que se refiere a los periodos temporales, sigue siendo un punto de interés conocer como se realiza el intercambio de metano desde estas estructuras, en los

⁴Su contribución se fija como la tercera más importante en valor absoluto, tras el vapor de agua y el dióxido de carbono.

sedimentos marinos, al océano y la atmósfera, así como la disolución del metano a través de la columna de agua.

Astrofísica y Ciencias Planetarias

El estudio de los datos obtenidos por las diferentes sondas espaciales enviadas en la última década, por ejemplo *Cassini– Huygens* o *Mars Express*, ha intensificado las hipótesis de que estructuras de clatratos de hidrato pudieran existir en otros cuerpos del sistema solar. Las condiciones termodinámicas que prevalecen en muchos de estos cuerpos, sugieren la existencia de estos compuestos en capas de hielo subterráneo de Marte [25, 26], en la superficie y en el interior de Titán, así como en otros satélites helados [27, 28]. También se ha sugerido que la actividad observada en el núcleo de algunos cometas es resultado de la disociación de estas estructuras cristalinas [29, 30]. Como posible explicación de su existencia, se cree que los clatratos de hidratos podrían haber constituido una fracción significativa de los planetesimales⁵ del sistema solar [31]. En el caso de Marte, donde la exploración es más factible por su proximidad, se han sugerido métodos experimentales enfocados a la obtención de datos reales de la existencia o ausencia de clatratos [32].

Biología y bioquímica

Las condiciones termodinámicas de los clatratos de agua hacen de ellos sistemas interesantes para el estudio de ciclos bioquímicos. La formación de oxígeno, dióxido de carbono o hidrógeno en reservorios de hidratos de sulfato pueden servir como fuente significativa de gradientes redox capaces de producir ciclos bioquímicos [33].

Las capas profundas de los sedimentos son otro ejemplo de ecosistema extremo donde se antoja interesante el estudio biológico [34]. Gran parte del metano acumulado en las reservas de clatratos, en realidad de todo el metano de la biosfera, es producto de la metanogénesis⁶. Se han encontrado gran variedad de estos organismos las profundidades de los subsuelos marinos. Así mismo, se

⁵Los planetesimales son objetos sólidos que se estima que existen en los discos protoplanetarios. En esa primitiva nebulosa de gases y polvo en forma de disco, las partículas sólidas más masivas actuarían como núcleo de condensación de las más pequeñas, dando lugar a objetos sólidos cada vez más grandes que, en el curso de millones de años, acabarían creando los planetas

⁶Respiración anaeróbica que produce metano a partir de la reducción de CO₂. Es realizada por organismos unicelulares que pertenecen al dominio *archaea*, diferenciado de bacterias y eucariotas.

han encontrado en reservas de clatratos, bacterias capaces de metabolizar metano, tanto en ambientes aeróbicos como anaeróbicos [35, 36]. Incluso se conocen gusanos que se alimentan de metano capaces de vivir en este tipo de ecosistema extremo [37].

Tipos de Estructuras

Los clatratos de hidrato son compuestos cristalinos formados por una red de moléculas de agua que interaccionan a través de sus puentes de hidrógeno y que se estabilizan en una estructura cristalina con largo alcance por la existencia de moléculas de gases ligeros, que reciben el nombre de huésped, atrapados en los intersticios o cavidades que presenta la red. Se conoce que forman diferentes estructuras, las más frecuentes de las ellas denominadas estructura I, estructura II y estructura H. Estas estructuras están compuestas por diferentes cavidades o jaulas, en el interior de las cuales se acomodan las moléculas huésped.

Las estructuras de los hidratos, o desde este momento simplemente clatratos, están compuestas por cinco poliedros diferentes formados por moléculas de agua. En una imagen geométrica cada vértice de los poliedros corresponde al átomo de oxígeno de una molécula H_2O , mientras que en las aristas se sitúan los enlaces. Una parte de la arista la constituye el enlace H-O de la molécula y el resto el enlace puente de hidrogeno con la molécula vecina. Se pueden distinguir cinco cavidades o poliedros diferentes. conforman la estructura y m . En la Fig. 6.2 se muestran las cinco posibles cavidades: a la izquierda la cavidad⁷ 5^{12} , común a las tres estructuras cristalinas, y en la columna de en medio y de arriba abajo $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $4^35^66^3$ y $5^{12}6^8$. Estas cavidades se combinan entre sí para formar las tres estructuras cristalinas principales⁸. La estructura I es un sistema cristalino cúbico, cuyo grupo de simetría es $Pm3n$, con parámetro de red experimental $a=12,0 \text{ \AA}$. Esta compuesta por 2 cavidades 5^{12} y 6 cavidades $5^{12}6^2$, para un total

⁷En esta notación la base indica el número de lados del polígono que constituye las caras del poliedro y el exponente el número de veces que aparece este en el poliedro.

⁸Jeffrey propuso en 1984 [38] una lista con siete tipos de cavidades, en las que una incluye un poliedro con caras heptagonales. Sin embargo, la clasificación más aceptada es la que distingue entre tipo I, II y H.

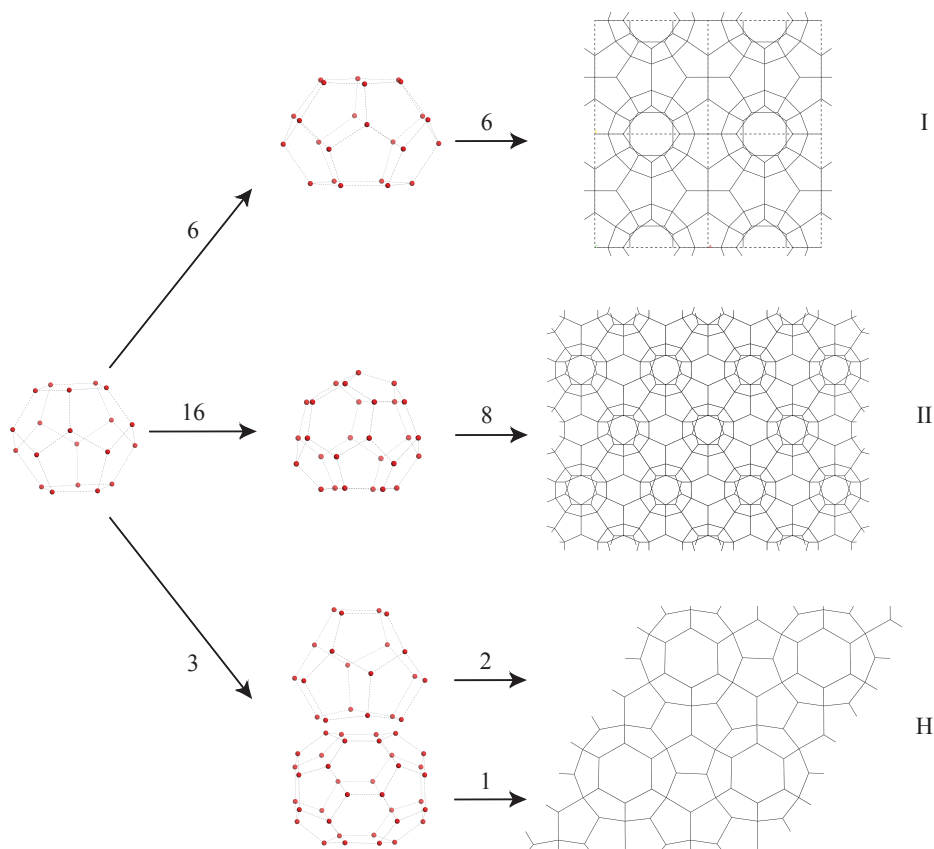


Figura 6.2 – Diferentes cavidades y estructuras que se pueden encontrar para los clatratos de agua. Los números se refieren al número de cavidades que se encuentran en la celda unidad de las estructuras I, II y H.

de 46 moléculas H_2O , Fig. 6.2. La estructura II también es un sistema cúbico, en este caso centrado en las caras, que pertenece al grupo espacial $Fd3m$. Su parámetro de red es de $a=17,3 \text{ \AA}$. Conformar la celda unidad más grande de las tres estructuras, con un total de 136 moléculas de H_2O por celda unidad, repartidas en 16 cavidades 5^{12} y 8 cavidades $5^{12}6^4$, Fig. 6.2. La estructura H es un sistema cristalino hexagonal con parámetros de red experimentales $a=b=10,1 \text{ \AA}$, $c=12,2 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$. Su grupo espacial es el $P6/mmm$ y está compuesta por 3 cavidades 5^{12} , 2 $4^35^66^3$ y 1 $5^{12}6^8$, para un total de 34 moléculas de agua.

Estructura	I	II	H
Sistema Cristalino	cúbico	cúbico	hexagonal
Grupo Espacial	Pm3n (223)	Fd3m (227)	P6/mmm (191)
Parámetros de Red	$a=12,0 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a=17,3 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$a=12,2 \text{ \AA}$ $c=10,1 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
Nº H ₂ O	46	136	34
Cavidades	$2 \cdot 5^{12}$ $6 \cdot 5^{12}6^2$	$16 \cdot 5^{12}$ $8 \cdot 5^{12}6^4$	$3 \cdot 5^{12}$ $2 \cdot 4^35^66^3$ $1 \cdot 5^{12}6^8$
Nº cuadrados			3
Nº pentágonos	48	144	30
Nº hexágonos	6	16	7

Tabla 6.2 – Características de las estructuras cristalinas de los clatratos de agua. Entre paréntesis se da el número del grupo espacial según las Tablas Internacionales de Cristalografía.

Esta estructura es la que tiene la cavidad más grande, propiedad que la hace interesante para albergar hidrocarburos mayores que el metano, Fig. 6.2. Los grupos espaciales aludidos se refieren a las estructuras sin tener en cuenta los hidrógenos de las moléculas de agua, ya que el factor de ocupación atómica de los hidrógenos es menor que uno, hecho sobre el que se volverá más adelante. Esto implica que la orientación de los hidrógenos fluctúa, a lo largo de la estructura cristalina, entre las direcciones correspondientes a las diferentes aristas que parten del vértice del poliedro donde se encuentra el oxígeno de la molécula, de forma que la red de puentes de hidrógeno varía dependiendo del valor de dicho factor de ocupación. Las Tablas 6.2 y 6.3 ofrecen un resumen de las características de cada estructura y cavidad respectivamente (estas tablas han sido obtenidas de [39]).

Como en el hielo I_h , cada molécula de agua, sea cual sea la cavidad que conforma, enlaza a cuatro moléculas vecinas, creando una red de puentes de hidrogeno que aporta la estructura cristalina de estos compuestos. En el hielo I_h los enlaces de hidrogeno están en una disposición tetraédrica casi perfecta, con ángulos O-O-O de 109.5° , porque apenas existe distorsión geométrica. En los clatratos esta disposición tetraédrica no es exacta y tampoco es homogénea.

Cavidad	Nombre	Estructura	radio medio (Å)	Nº H ₂ O
5 ¹²	dodecaedro pentagonal	I - II - H	3,95 - 3,91 - 3,94	20
5 ¹² 6 ²	tetrakaidecaedro ¹	I	4,33	24
5 ¹² 6 ⁴	hexakaidecaedro	II	4,73	28
5 ¹² 6 ⁸	icosaedro	H	5,79	36
4 ³ 5 ⁶ 6 ³	dodecaedro irregular	H	4.04	20

¹ trapezoedro hexagonal truncado

Tabla 6.3 – Características de las cavidades que se pueden encontrar en las estructuras cristalinas de los clatratos de agua.

El ángulo O-O-O depende del polígono que forme la molécula con sus vecinas. Cada molécula es el vértice de 4 cavidades y, al mismo tiempo, de 6 polígonos que forman las facetas de esas cavidades. En principio, el oxígeno de una molécula de agua podría formar un ángulo O-O-O diferente para sus 6 combinaciones dependiendo de las caras y poliedros de los que forme parte. Esto no es así porque solo tres tipos de caras son posibles: cuadrados, pentágonos y hexágonos. En la Fig. 6.3, se muestran los ángulos para una molécula de agua y sus cuatro vecinas en la estructura H. Aunque todos los ángulos son diferentes, debido a que esta tomado de una estructura relajadas, se pueden agrupar en tres valores diferentes, que corresponden a cada una de las diferentes caras que conforman: 3 ángulos en torno a 108°, valor nominal para el ángulo interno de un pentágono, 2 ángulos en torno a 120°, ángulo en un hexágono, y 1 ángulo cercano a 90°, ángulo de un cuadrado. Repasando la estructura de las cavidades, es evidente que el pentágono es el polígono que más aparece, ver Tabla 6.2. Esto resulta natural si reparamos en que el pentágono es la configuración en la que el ángulo de la molécula de agua es más parecido al de una geometría tetraédrica (la que aparece en el hielo y energéticamente más favorable). Los enlaces puente de hidrógeno, al ser energéticamente más débiles que los enlaces covalentes de la molécula H₂O, son más flexibles a la hora de acomodar los requisitos espaciales y el ángulo. En la Fig. 6.3 se observa como el ángulo del pentágono y el de la molécula de agua son prácticamente iguales, mientras que en caso del cuadrado y el hexágono hay diferencias de más de 10°. Esto confiere una tensión a la estructura que es contrarrestada por la red de enlaces puente de hidrogeno, pero que a la vez es la

razón de que no aparezcan heptágonos ni triángulos como caras.

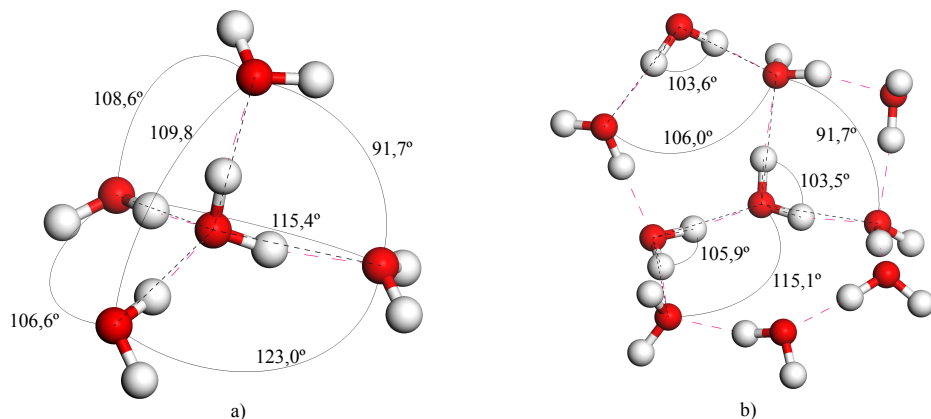


Figura 6.3 – a) Geometría de una molécula de H_2O y sus cuatro vecinas tomada de la estructura H. Se observa que los 6 ángulos que forman los oxígenos se agrupan en 3 valores, 90° , 108° y 120° , que corresponden a ángulos internos nominales de un cuadrado, un pentágono y un hexágono, respectivamente. b) Conjunto de moléculas de la estructura H que forman tres caras de la cavidad $4^3 5^6 6^3$. Se puede observar la correlación entre los ángulos intra/inter moleculares. En rosa se marca los enlaces puentes de hidrógeno.

6.2 Simulaciones *Ab Initio* de Clatratos de Agua

Motivación

Solo el interés multidisciplinar que se ha señalado en secciones anteriores es suficiente para considerar a los clatratos un sistema relevante. Además, estos sistemas poseen ciertas características que los hacen ciertamente interesantes para estudiarlos con métodos de primeros principios.

Los clatratos pueden entenderse como un sistema en el que ocurren simultáneamente tres interacciones de distinta naturaleza y con distintas propiedades. En primer lugar, se tienen los enlaces covalentes de la molécula de

agua y de las moléculas huésped. La interacción covalente es una interacción de corto alcance (1-2 Å) y que podemos considerar, en lo que nos ocupa, como fuerte (unos pocos eV o cientos de KJ/mol). En segundo lugar, la estructura cristalina de los clatratos está soportada por una red de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua. Esta interacción es más débil ($0,23 \text{ eV} = 22,19 \text{ KJ/mol}$, en agua líquida [40]) y tiene un alcance comparable ($2,02 \text{ Å}$) a la covalente. Por último, se tiene la interacción de van der Waals, que como veremos es la necesaria para la estabilidad, entre las moléculas huésped y la red de moléculas de agua. Esta interacción, explicada en detalle en el Capítulo 2, es de más largo alcance y sensiblemente más débil ($0.025 \text{ eV} = 2.41 \text{ KJ/mol}$, para el dímero de H_2O en la configuración opuesta al puente de hidrógeno, donde los pares solitarios del O están parcialmente enfrentados [40]). El estudio simultáneo de estas tres interacciones tan distintas es un incentivo perfecto para estudiar estos sistemas.

El número de simulaciones *ab initio* en clatratos de agua es aún pequeño y, como consecuencia, aún son muchas las incógnitas que presentan estos sistemas a nivel microscópico. Se han sugerido estas estructuras como potenciales acumuladores de hidrogeno [41–45]. En esta dirección, *Patchkovskii y Tse* [46], usando Teoría de Perturbaciones Møller-Pesset de segundo orden, *MP2*, han estudiado la ocupación y la estabilidad termodinámica de cavidades aisladas, con moléculas H_2 en su interior. En este sentido, son importantes las energías de activación y difusión de las moléculas huésped, de las que nos preocuparemos en la parte de resultados, que han sido calculadas para el H_2 con métodos de química cuántica en cavidades independientes [42, 47]. Se han realizado estudios en clatratos de metano, desde diferentes acercamientos [48–52], persiguiendo predecir el equilibrio de fases de los hidratos. *Cao et al.* [50, 51], usando potenciales intermoleculares, obtienen buena precisión para las presiones, pero valores de ocupación irreales, con respecto al experimento. Los potenciales intermoleculares, construidos simétricamente esféricos, son obtenidos a partir del promediado de la energía de interacción, calculada con precisión química (Møller-Pesset), entre metano y agua, en un suficientemente grande número de orientaciones. Estos potenciales de interacción de pares, hacen las veces de los potenciales ajustados a los datos experimentales, en los cálculos con hidratos. Sus resultados fueron discutidos y corregidos por otros autores [48, 49]. Diferentes estudios de dinámica molecular han sido presentados [43, 44, 53–56], tanto de

hidratos de hidrógeno como de metano y de dióxido de carbono.

El secuestro y almacenamiento de dióxido de carbono, e incluso su sustitución por metano [57, 58], se ha propuesto como método preventivo contra el cambio climático [59]. En estos momentos la idea más factible es inyectar dióxido de carbono en formaciones geológicas como sedimentos marinos, campos de petróleo gastados o minas precintadas [12, 60]. La viabilidad de estas operaciones y/o su uso con clatratos requieren el control de magnitudes como la estabilidad de los clatratos, barreras de difusión, ocupación de cavidades, energías de absorción, frecuencias de vibración y rotación, etc. En esta dirección están enfocados los trabajos que se presentan en este capítulo.

Detalles Técnicos

Las simulaciones que se presentan en este capítulo han sido realizadas con el método SIESTA [61, 62]. El tratamiento de la energía de intercambio-correlación se hace usando la implementación del funcional *vdW-DF* [63, 64] del capítulo 3, donde se usa la *GGA-revPBE* para el intercambio⁹. Esta misma parametrización se usa en los cálculos que se referirán como *GGA*. Los pseudopotenciales usados han mostrado su eficacia en dinámicas moleculares *ab initio DFT* (AIMD-DFT, de su sigla inglesa *Ab Initio Molecular Dynamics*) para sistemas de agua líquida [65, 66]. Las bases utilizadas fueron optimizadas en los mismos sistemas y tienen un esquema de *split-valence* para los orbitales atómicos doble- ζ que incluyen orbitales de polarización, siguiendo el método propuesto en [67, 68].

Los parámetros de precisión del cálculo se fijan después de sus correspondientes test de convergencia:

1. Las optimizaciones geométricas se realizan mediante el algoritmo de *gradientes conjugados* hasta que las fuerzas residuales sobre los átomos

⁹Se recuerda que en la actualidad existen tres funcionales disponibles en SIESTA que incluyen las fuerzas de van der Waals

del sistema son menores que $5 \cdot 10^{-3}$ eV/Å. El desplazamiento máximo para los átomos entre pasos de optimización es de 0,1 Å.

2. La matriz densidad se converge autoconsistentemente hasta que la diferencia es menor que 10^{-5} .
3. La red para la integración en espacio real viene dada por un radio de corte mínimo de 500 Ry para el cálculo de las energías, mientras que en las optimizaciones geométricas se exige un mínimo de 250 Ry.
4. La integración en espacio recíproco converge con un radio mínimo de corte de 10 Å^{10} , lo que se traduce en radios de corte efectivos de 12,10 Å y 10,24 Å para las estructuras I y H, respectivamente. Esto equivale a 4 puntos k para la celda unidad irreductible, en ambos casos. Se obtiene una convergencia en energía menor de $2 \cdot 10^{-4}$ eV.

Error de Superposición de Base

Se recomienda la lectura de la sección homóloga del capítulo 5.

El error de superposición de base, *BSSE* (de su sigla en inglés *Basis Set Superposition Error*) es especialmente relevante en sistemas moleculares, donde una molécula interactúa con otras moléculas, superficies y/o estructuras cristalinas. El sistema que nos ocupa es un caso claro donde debe ser corregido, sobre todo cuando estamos interesados en las energías de absorción. Las moléculas huésped interactúan con la red de moléculas de agua sin enlazar con ellas, manteniéndose a una distancia donde la corrección es crucial.

La energía de adsorción se define como,

$$E_{ads} = E(AB) - E(A) - E(B) \quad (6.1)$$

donde AB es el sistema final adsorbido, con las moléculas huésped dentro de las cavidades de los clatratos. A es el clatrato sin huésped¹¹ y B es la molécula aislada. Esta definición de la energía de adsorción, estrictamente correcta si el método con el que se calculan las energías es exacto, debe ser acompañada por

¹⁰En el esquema denominado *kgrid* el valor del parámetro que especifica el muestreo en puntos del espacio recíproco tiene unidades de longitud (Å) [69].

¹¹Más adelante se explicará que en realidad el sistema A debe ser una fase estable del H_2O .

un término que la corrige. Esto se debe a que el uso de un método de orbitales atómicos no asegura la convergencia de la energía, como por ejemplo ocurre en los métodos de ondas planas, con el número de orbitales. Es evidente que el uso de una base más completa y que ofrezca una descripción más precisa de los orbitales, (normalmente esto se asocia los valores de los radios de corte) mejora los resultados de las energías; sin embargo, no asegura una convergencia variacional. De esta forma,

$$E_{ads}^{CP}(AB) = E_{ads} + \delta_{AB}^{BSSE} \quad (6.2)$$

donde $E_{ads}^{CP}(AB)$ es la energía corregida *counter-poise*, forma de denominar la corrección, y δ_{AB}^{BSSE} es la corrección. A partir de aquí, se usa la siguiente nomenclatura:

$$E_Y^Z(AB) \rightarrow \text{Energía del sistema } AB \text{ en la geometría } Y \text{ usando la base } Z. \quad (6.3)$$

Según esta notación, la ecuación 6.1 queda reescrita como

$$E_{ads} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \quad (6.4)$$

La corrección más sencilla consiste en utilizar la base del sistema completo para calcular la energía de los subsistemas aislados; es decir,

$$E_{ads}^{CP} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B) \quad (6.5)$$

Por tanto, se toma la geometría relajada del sistema completo, se elimina el subsistema B y se calcula energía de A manteniendo la base de sistema AB . Luego se repite el proceso para el subsistema B . Usar la base AB quiere decir usar átomos fantasmas (*ghost*) en las coordenadas atómicas del subsistema eliminado. Al usar estos *ghost*, incluimos en el cálculo la base de orbitales atómicos que habría si fueran átomos *normales*, pero se elimina cualquier rastro del átomo en la simulación. Al usar esta corrección, se ignora que las geometrías A y B son distintas en interacción (en el sistema completo AB) que aisladas. Este hecho lleva a una sobreestimación del $BSSE$ que típicamente se traduce en una energía de interacción o adsorción pequeña.

Explicado esto, parece natural escoger como energías de los subsistemas que entran en la ecuación 6.1, aquellas que se obtienen relajando la geometría de los

subsistemas aislados con la base del sistema global. Sin embargo, al relajar un subsistema A , en presencia de la base de un sistema total AB , se corre el riesgo de que la geometría resultante este adulterada; con unas distancias $A-B$ menores de las reales, con el fin de aprovechar mejor la base de B . Debido a esto, resulta conveniente separar los dos efectos que intervienen en la interacción:

1. El cambio de geometría desde los subsistemas aislados a las geometrías en interacción.
2. La interacción entre A y B , propiamente dicha.

Con esta consideración la energía de adsorción queda,

$$E_{ads}^{CP} = \underbrace{E_{AB}^A(A) - E_A^A(A) + E_{AB}^B(B) - E_B^B(B)}_1 + \underbrace{E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B)}_2 \quad (6.6)$$

donde 1 y 2 se refieren a los puntos anteriores. Reescrito según ecuación 6.2,

$$E_{ads}^{CP} = [E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B)] + [E_{AB}^A(A) + E_{AB}^B(B) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B)] \quad (6.7)$$

Usando esta expresión, escrita como 6.6 o 6.7, obtenemos un valor de la energía de absorción preciso, corregido y sin sobrestimación. La desventaja radica en un mayor coste computacional, teniendo que converger cuatro sistemas adicionales.

Estructuras I y H, Estabilidad y Energía

Se ha focalizado el esfuerzo en dos de las tres estructuras principales: I y H. La elección de estas frente a la estructura II responde a argumentos físicos y técnicos. Por un lado, la estructura I es la más sencilla, al ser un sistema cúbico, y es conocido que puede albergar cualquiera de las moléculas huésped en las que se ha fijado el interés. La estructura H tiene varias peculiaridades que serán útiles en los diferentes estudios, ya que siendo la más pequeña de las estructuras tiene

la mayor variedad de cavidades, entre las que se incluye la cavidad más grande, $5^{12}6^8$. Esto supondrá un comportamiento potencialmente distinto asociado a la heterogeneidad, permitirá una ocupación mayor por cavidad y, previsiblemente, conllevará la posibilidad de albergar hidrocarburos grandes. Por otro lado, la razón técnica esta asociada al coste computacional, condicionado por el número de moléculas de la celda unidad de cada estructura. La estructura II está formada por 136 moléculas que construyen 24 cavidades. Un hipotético caso de ocupación máxima de metano, imponiendo una molécula por cavidad, implicaría 528 átomos por celda unidad. Esto supone tres y cuatro veces más átomos que la estructura I (178 at./celda) y H (132 at./celda), respectivamente. Estas diferencias en el número de átomos implican casi 2 ordenes de magnitud en el tiempo estimado de cálculo.

Aunque es conocido que las estructuras solo son estables cuando existen moléculas huésped en su interior, se considera un buen punto de partida calcular los parámetros del cristal para las estructuras sin huésped. Para ello se analiza la dependencia de la energía total del sistema con la variación de los parámetros de red. En la estructura I se obtiene un parámetro de red de $a=12,09 \text{ \AA}$. Comparando con el parámetro experimental de la Tabla 6.2, la simulación arroja una diferencia menor que un 0,8 %. En el caso de la estructura H se obtiene $a=12,37 \text{ \AA}$ y $c=10,24 \text{ \AA}$, menos de 1,4 % por encima de los valores experimentales. Esta diferencia es menor si se compara con datos experimentales de la estructura H de otros autores [70, 71], donde se fijan los parámetros de red en $a=12,3 \text{ \AA}$ y $b=10,2 \text{ \AA}$. Comparando con estos últimos, el resultado calculado se aleja tan solo un 0,6 %.

Los puentes de hidrógeno mantienen la red de moléculas de agua y dan consistencia a la estructura. Sin embargo, esta red de puentes de hidrógeno no es única ni estática. El factor de ocupación atómica, f^{12} , es 0,5 para el H y 1,0 para el O. Esto significa que los oxígenos están en posiciones fijas, obviando las vibraciones de la red, mientras que los hidrógenos de las moléculas de

¹²Factor usado en cristalografía para indicar la ocupación de un sitio atómico en la celda unidad de una estructura. Si el factor es igual a 1, esa posición atómica estará ocupada por el átomo correspondiente en todas celdas de repetición de la estructura. Si es menor que uno habrá celdas en las que dicha posición no estará ocupada. Esta no ocupación es consecuencia de dos posibilidades: el sitio es ocupado por una especie química diferente (puede tratarse de una vacante), en cuyo caso la suma de ocupaciones atómicas de todas las especies que comparten el sitio debe ser 1; o el átomo ocupa una posición diferente en la celda, de tal forma que la suma de los factores de ocupación de las diferentes posiciones de ese átomo debe ser también 1.

agua pueden encontrarse en dos posiciones atómicas diferentes con la misma probabilidad; es decir, la molécula de H_2O tendrá dos orientaciones diferentes. Existe, por tanto, más de una red de puentes de hidrógeno posible. Se optimizan geométricamente estas estructuras isómeras y se obtiene una diferencia en la energía total de $3,2 \cdot 10^{-4}$ eV/at. entre isómeras de la estructura I. Esta diferencia es muy pequeña en valor absoluto e insignificante porcentualmente tanto respecto de la energía total, ($2 \cdot 10^{-4} \%$), como a las energías de adsorción que se calculan más adelante ($>0,1 \%$). Se concluye que las energías son prácticamente iguales y se toma la geometría de más baja energía como orientación de las moléculas de agua. Esta diferencia no depende, al menos de forma sustancial, de la base elegida con tal de que esta sea suficientemente completa. Las orientaciones se relajaron con una base triple- ζ con orbitales de polarización y se obtuvieron resultados similares ($4,0 \cdot 10^{-4}$ eV/at.). La longitud media de los puentes es igual en ambas estructuras, $1,83 \pm 0,02$ Å, donde el "error" se refiere a la desviación estándar entre distintos enlaces. Este valor se sitúa entre los $1,81 \pm 0,01$ Å que se obtienen para el hielo y los $2,02$ Å obtenidos para agua líquida a 0°C [40]. En el caso del hielo el valor de la longitud del puente de hidrógeno es válido tanto para el hielo $\text{Cmc}2_1$ (hielo común o I_h) como para la fase $\text{Pna}2_1$ con dos orientaciones protónicas diferentes en celadas de 16 y 32 moléculas de H_2O . La diferencia en la longitud de los enlaces puente de hidrogeno entre ambas fases de hielo es de décimas de picometro, siendo $1,814 \pm 0,001$ Å y $1,812 \pm 0,001$ Å, respectivamente.

En la Tabla 6.4 se muestran las energías totales por molécula de H_2O de las estructuras. Se observa que las diferencias entre ellas son menores de $6 \cdot 10^{-3}$ eV/ H_2O , siendo la estructura I la más favorable energéticamente ($7,2 \cdot 10^{-2}$ eV). Comparando estos valores con el hielo común, I_h , aparece una diferencia de $0,024$ eV/ H_2O y $0,030$ eV/ H_2O para las estructuras I y H, respectivamente. Esto indica que ambas estructuras de los clatratos son fases meta-estables, desfavorables energéticamente, y necesitan de la interacción con las moléculas huésped para ser viables.

Con el fin de comprobar la estabilidad de las estructuras frente a las vibraciones de la red, se deforma la estructura desplazando las coordenadas atómicas de la estructura I. Los desplazamientos se realizan, para todos los átomos y de forma aleatoria, dentro de esferas centradas en la posición atómica con radios

	Nº	Parámetros de Red			Energía	E_{For}
	H ₂ O	$a / b / c$ (Å)	$\alpha / \beta / \gamma$ (°)	Δ Exp. %	(eV/H ₂ O)	(eV/H ₂ O)
Hielo $Cmc2_1$	8	4,58 / 7,93 / 7,46	90 / 90 / 90	1,7	-473.098	-
Hielo $Pna2_1$	32	9,14 / 9,14 / 14,94	90 / 90 / 120	1,6	-473.093	0,005
Estructura I	46	12,09 / 12,09 / 12,09	90 / 90 / 90	0,8	-473,074	0,024
Estructura H	34	12,37 / 12,37 / 10,24	90 / 90 / 120	1,4	-473,068	0,030
Líquida 300K	64	12,63 / 12,63 / 12,63	90 / 90 / 90	-	-472,907	0,190

Tabla 6.4 – *Parámetros de red, diferencia máxima respecto al experimento, energía total por molécula de agua y energía de formación respecto al hielo $Cmc2_1$ obtenidos en las simulaciones.*

máximos entre 0,05 Å y 0,2 Å. Estas coordenadas desplazadas son de nuevo relajadas, en este caso hasta que las fuerzas residuales son menores que $2 \cdot 10^{-2}$ eV/Å, y se comparan las coordenadas y la energía total. Esto se realizó para 10 "sacudidas" diferentes. Las diferencias de estas nuevas coordenadas relajadas frente a las de partida, antes del movimiento aleatorio, no superan en ningún caso los 0,035 Å. Durante la relajación la diferencia entre coordenadas disminuye en un orden de magnitud. La diferencia de energías totales de las nuevas relajaciones arroja una desviación estándar de $2,4 \cdot 10^{-3}$ eV. El hecho de que la estructura cristalina se mantenga y se relaje recurrentemente a las mismas coordenadas, con energías totales prácticamente iguales, es una confirmación cualitativa de la flexibilidad y estabilidad de la red de puentes de hidrógeno.

Adsorción de Moléculas Pequeñas

La lista de gases moleculares que pueden estar atrapados en estos compuestos de inclusión es bastante extensa y se puede encontrar una completa recopilación en [39]. Esta sección se ocupa de tres de esos gases, que han acaparado la máxima atención por su interés energético, tecnológico y medioambiental:

- El metano o hidruro de metilo, de formula química CH₄, es el más pequeño

y sencillo de los hidrocarburos alcanos. Se usa el término gas natural para referirse a él, ya que constituye el 97 % de este gas en condiciones estándar, y en la industria minera recibe también en nombre de *grisú*. Este gas es el que se encuentra en la mayoría de los depósitos naturales de hidratos de clatrato y proviene, en su mayor parte, de la putrefacción anaeróbica de la materia orgánica. El uso masivo de metano es como combustible, ya que su principal reacción es la combustión. Esta reacción tiene como residuo dióxido de carbono y una entalpía estándar de $\Delta_f H_{gas}^0 = -74,87 \text{ KJ/mol}$ [72]. El metano es un gas con un fuerte efecto invernadero, con *GWP* a 100 años de 23^{13} [73].

- El dióxido de carbono, con fórmula química CO_2 ; también denominado óxido de carbono(IV) y gas carbónico, es una molécula lineal principal, residuo de las combustiones orgánicas. Es uno de los gases de efecto invernadero más potentes y uno de los contaminantes principales de la atmósfera. Se ha sugerido que los depósitos naturales de clatratos podrían actuar como sumideros de dióxido de carbono.
- El dihidrógeno o hidrógeno molecular, H_2 , es el más pequeño de los gases moleculares. Posee múltiples aplicaciones y puede ser utilizado como combustible. La principal ventaja de ese uso radica en que el residuo de su combustión es H_2O . Se incluye en esta lista, ya que los hidratos de clatrato se han sugerido como potenciales acumuladores de hidrógeno [41–45].

La energía de adsorción individual de cada una de estas moléculas en las cavidades de las estructuras I y H, calculadas siguiendo la ecuación 6.7, se muestran en la Tabla 6.5. Se ha calculado la energía de adsorción usando dos tratamientos de la energía de intercambio-correlación diferentes. El objetivo es explicar el origen de la interacción huésped-clatrato. Se usa un funcional *GGA*, con parametrización *revPBE*, y el *vdW-DF*¹⁴, que incluye interacciones de van der Waals. Con esta comparación se comprueba que la energía de adsorción está gobernada, en todos los casos, por la interacción de van der Waals; es decir, si se obvia esta interacción los clatratos son inestables energéticamente. Esto

¹³*GWP*: potencial de calentamiento global (de su sigla en inglés *Global Warming Potential*) es una magnitud relativa que mide la capacidad de una sustancia para contribuir al conocido como *efecto invernadero*. Por convención se referencia al CO_2 , al que se le asigna valor 1.

¹⁴Este funcional usa la parametrización *rev-PBE* para el intercambio.

Huesped	Funcional	Estructura I			Estructura H			
		5 ¹²	5 ¹² 6 ²	Todas	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸	Todas
H ₂	GGA	0.01	-0.01	-0.02	0.03	-0.01	0.00	0.03
H ₂	vdW	-0.20	-0.19	-0.21	-0.18	-0.22	-0.15	-0.18
CH ₄	GGA	0.09	-0.07	-0.03	0.07	0.05	-0.12	0.04
CH ₄	vdW	-0.52	-0.59	-0.51	-0.53	-0.54	-0.48	-0.55
CO ₂	GGA	0.35	0.10	0.15	0.29	0.22	0.01	0.27
CO ₂	vdW	-0.41	-0.56	-0.51	-0.41	-0.43	-0.38	-0.44

Tabla 6.5 – Energías de adsorción (en eV por molécula) para moléculas individuales de CH₄, CO₂ y H₂, en cada una de las cavidades de las estructuras I y H. “Toda” se refiere a una molécula por cavidad. La energía de adsorción es aquí definida como la diferencia de energía entre el clatrato, con moléculas huésped, menos la energía de clatrato vacío más la de las moléculas aisladas.

se comprueba al obtener energías de adsorción prácticamente nulas, e incluso positivas, cuando usamos la GGA. Esta es la confirmación de que la interacción responsable de la existencia de estructuras cristalinas de estos compuestos de inclusión es la interacción de van der Waals. Incluyendo esta interacción, la energía de adsorción por molécula es muy parecida para el CH₄ y el CO₂, ~0,5 eV, y ligeramente inferior para el H₂, ~0,2 eV. En la Tabla 6.5 “todas” hace referencia a la energía de adsorción cuando están ocupadas todas las cavidades de la estructura, con una molécula por cavidad. Se obtiene que esta energía es bastante homogénea en su dependencia tanto con la cavidad como con la estructura a la que ésta pertenece. La única excepción es la energía de adsorción en la cavidad 5¹²6⁸, que se evidencia ligeramente menores en valor absoluto que para el resto de cavidades. Esto se explica debido a que esta cavidad es la más grande, con un volumen netamente mayor. De esta forma la posición de relajación de las moléculas está muy alejada del centro de la cavidad, donde se colocan en el resto de cavidades. La molécula adsorbida en la cavidad 5¹²6⁸ no está isotrópica, o cuasi-isotropamente, rodeada por las moléculas de la red y las interacciones van der Waals con aquellas partes de la cavidad que están más alejadas son menores.

En todas las cavidades, excepto en la referida 5¹²6⁸, las moléculas relajan en el centro de la de la cavidad o en coordenadas muy próximas a éste. En la

Fig. 6.4 se muestran las posiciones de relajación de las moléculas en la cavidad $5^{12}6^8$. Estas posiciones se han obtenido de relajaciones independientes aunque se muestren en una sola figura. Es interesante notar que todas ellas relajan en posiciones alejadas del centro, donde la interacción, debido al tamaño de la cavidad, es mayor y atractiva. En la figura se muestran las distancias desde el centro de masas de las moléculas a la cara pentagonal y hexagonal más cercanas. Si comparamos estas distancias con el radio medio de las cavidades de la Tabla 6.3, no se explica que la posición de relajación en el resto de cavidades sea el centro. La posición de relajación es aquella que minimiza las fuerzas sobre los átomos. Esto puede ocurrir por dos mecanismos: que el potencial que siente el átomo sea muy pequeño y la fuerza que este ejerce sobre ese átomo sea menor que la tolerancia usada para el criterio de relajación (en este caso $5 \cdot 10^{-3}$ eV/at); o que ese potencial sea homogéneo en el espacio respecto a la posición del átomo, tal que las componentes de la fuerza se anulen. En las cavidades pequeñas y medianas ocurre el segundo efecto. La interacción van der Waals de la molécula huésped con las paredes de la cavidad es cuasi-isótropa, ya que la geometría de las cavidades puede aproximarse a esferas o esferoides. Por otro lado, la interacción de van der Waals es de largo alcance y la distancia de los mínimos de potencial es comparable a los radios medios de las cavidades. De esta forma el potencial de van der Waals presenta un mínimo en los centros de las cavidades y una representación 2D arroja isosuperficies de potencial circulares, o pseudo-circulares, alrededor del centro de la cavidad. En la cavidad grande, estas dos premisas se hacen más débiles y la posición de relajación se aleja del centro de la cavidad. En esta cavidad el mapa de interacción es más complicado, mostrando múltiples mínimos en posiciones cercanas a las paredes de la estructura.

Las energías de la Tabla 6.5 son respecto a la estructura sin huéspedes; es decir, se toma la red de clatrato vacía como potencial químico de la estructura y la energía de las moléculas huéspedes aisladas, como potencial químico de cada gas. Ya se ha dicho que las estructuras vacías son energéticamente desfavorables respecto al hielo común I_h en 0,024 eV/H₂O y 0,030 eV/H₂O para las estructuras I y H respectivamente; es decir, 1,104 eV y 1,020 eV por celda unidad. En la Tabla 6.6 se muestra el número mínimo de moléculas para que las estructuras sean favorables respecto al I_h ; es decir, tomando como potencial químico del agua la energía por molécula en el hielo I_h , la fase más estable. Son necesarias 6

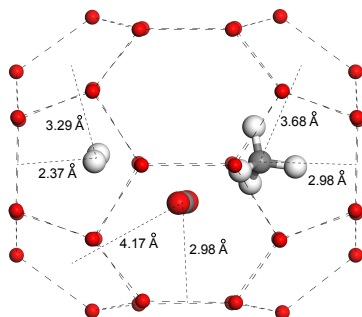


Figura 6.4 – Posiciones de equilibrio de las moléculas H_2 , CH_4 y CO_2 atrapadas en la cavidad $5^{12}6^8$ de la estructura H, obtenidas usando un funcional de la densidad que incluye interacciones van der Waals. Las posiciones indicadas fueron obtenidas en relajaciones para moléculas individuales. Se indica la distancia a la cara pentagonal y hexagonal más cercanas para cada molécula. Los átomos de oxígeno de la cavidad están representados por pequeños círculos y los hidrógenos han sido obviados en la representación. Las líneas discontinuas sirven de guía para el ojo.

	Estructura I			Estructura H		
	H_2	CH_4	CO_2	H_2	CH_4	CO_2
Nº moléculas	6	2-3	2-3	5-7	2-3	3

Tabla 6.6 – Mínimo número de moléculas huésped por celda unidad para que la estructura sea favorable energéticamente frente al hielo común, I_h , y gas, tomando el potencial químico del gas como la energía de una molécula aislada. Las variaciones dependen de qué cavidades se hayan ocupado.

moléculas de H_2 para la estructura I y entre 5 y 7 para la estructura H. Para el CH_4 y el CO_2 se necesita un número análogo de moléculas en la estructura I (2-3) y muy parecido en la estructura H (2-3 para el CH_4 y 3 para el CO_2). Las pequeñas variaciones son consecuencia de qué cavidades estén ocupando las moléculas huésped, ya que, aunque bastante homogéneas, las energías de adsorción son distintas para cada cavidad.

Una de las razones de calcular sobre la estructura H es que posee una cavidad mucho mayor que las demás, en la que previsiblemente puedan coexistir varias moléculas. En la Tabla 6.7 se muestra la energía de adsorción por molécula en esta

cavidad para el CH_4 y el CO_2 . Las energías son con respecto a la estructura vacía, para la molécula $i=1$, y respecto al clatrato + $(i - 1)$ moléculas, para $i > 1$. Esto es la energía de adsorción de una nueva molécula, que es diferente a la energía de formación de un clatrato por nucleación alrededor de i moléculas. En la Tabla se muestran los resultados cuando el resto de cavidades están vacías, $[0,0,0,0,0,i]$, y cuando están llenas, $[1,1,1,1,1,i]$ ¹⁵. Se puede observar que las energías son muy parecidas en ambas ocupaciones y en ningún caso cambia el número de moléculas que puede albergar la cavidad. Esto confirma, para lo que nos ocupa ahora, que la ocupación de las cavidades contiguas tiene un efecto en la energía que pueda considerarse de segundo orden¹⁶. Mientras las moléculas tienen suficiente volumen dentro de la cavidad para acomodarse, la energía que gana el sistema al agregar una nueva molécula es muy parecida, hasta 3 moléculas. A partir de ahí, cada molécula que se agrega implica una ganancia energética menor, hasta la sexta y la quinta molécula de CH_4 y CO_2 , respectivamente, que muestran energías positivas. Esto ocurre por un efecto estérico, por el que las moléculas tienden a separarse deformando las paredes de la cavidad para acomodarse en ella. Esta deformación de la red implica un coste energético que reduce la energía de adsorción. En la Fig. 6.5, se muestran las posiciones relajadas de la cavidad $5^{12}6^8$ de la estructura H con una y cinco moléculas de CH_4 en su interior. Se puede observar una clara deformación de la red de puentes de hidrógeno, que se cuantifica en un 4 % de desviación media en el tamaño de los puentes de hidrógeno. Esta deformación es otra prueba de la flexibilidad de la red de puentes de hidrógeno.

Otros Hidrocarburos huéspedes

Se ha mostrado la posibilidad de que los clatratos alberguen metano en cantidades considerables en su interior. De la misma forma, resulta importante explorar la posibilidad de incorporar hidrocarburos más complejos y analizar

¹⁵Esta notación indica la ocupación de cada cavidad de la estructura. Las cavidades se ordenan de menor a mayor volumen. En el caso de la estructura H hay seis cavidades: tres 5^{12} , que corresponden a las tres primeras posiciones del vector; dos cavidades $4^35^66^3$, que son las posiciones cuatro y cinco del vector; y una cavidad $5^{12}6^2$, última posición del vector

¹⁶Más adelante se tratará el efecto de la ocupación de cavidades vecinas más en detalle

Moléculas	Configuración	1	2	3	4	5	6	7
CH ₄	[0,0,0,0,0,i]	-0,48	-0,42	-0,48	-0,30	-0,17	+0,35	...
CH ₄	[1,1,1,1,1,i]	-0,49	-0,43	-0,51	-0,33	-0,23
CO ₂	[0,0,0,0,0,i]	-0,38	-0,37	-0,47	-0,31	+0,05	+0,10	+1,37
CO ₂	[1,1,1,1,1,i]	-0,42	-0,39	-0,57	-0,39	0,00	+0,44	...

Tabla 6.7 – Energía de adsorción incremental (trabajo para adsorber cada nueva molécula), en eV, para CH₄ y CO₂ en la cavidad 5¹²6⁸ de la estructura H. La notación [0,0,0,0,0,i] y [1,1,1,1,1,i] indica la ocupación del resto de cavidades de la celda unidad

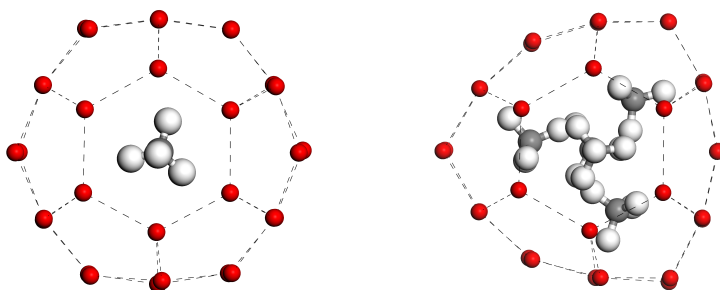


Figura 6.5 – Posiciones de equilibrio de una y cinco moléculas de CH₄ atrapadas en la cavidad 5¹²6⁸ de la estructura H. Se observa una clara deformación de la estructura. Las líneas discontinuas sirven de guía para el ojo.

el máximo tamaño molecular que pueden almacenar estas estructuras en sus cavidades. Gases como el etano o el propano son, por ejemplo, productos secundarios de la putrefacción de materia orgánica y se pueden encontrar, en cantidades mucho menores al metano, en los depósitos de gas natural. La Tabla 6.8 muestra la energía de adsorción de algunos hidrocarburos en las diferentes cavidades de las estructuras I y H, respecto a sus estructuras vacías. Estos resultados muestran todos los hidrocarburos analizados (metano, etano, propano y butano, en sus diferentes configuraciones) necesitan una ocupación de un mínimo de dos cavidades para conseguir la estabilidad del clatrato. En la Fig. 6.6 se muestran las coordenadas relajadas de cada una de las cuatro cavidades que componen las estructuras I y H con el mayor hidrocarburo que pueden albergar en su interior. Estas geometrías son el resultado de la optimización de toda la celda

Molécula	Cavidad	Estr.	E_{ads} (eV)	Molécula	Cavidad	Estr.	E_{ads} (eV)
C ₂ H ₆	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	H	-0,18	C ₄ H ₁₀ <i>gauche</i>	5 ¹² 6 ²	I	+0,06
C ₂ H ₆	5 ¹²	H	-0,24	C ₄ H ₁₀ <i>gauche</i>	5 ¹² 6 ⁸	H	-0,76
C ₃ H ₈	5 ¹²	H	+0,54	C ₄ H ₁₀ <i>anti</i>	5 ¹² 6 ²	I	+0,33
C ₃ H ₈	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	H	+0,24	C ₄ H ₁₀ <i>anti</i>	5 ¹² 6 ⁸	H	-0,86
C ₃ H ₈	5 ¹² 6 ²	I	-0,37	C ₄ H ₁₀ <i>isobutano</i>	5 ¹² 6 ²	I	+0,10
				C ₄ H ₁₀ <i>isobutano</i>	5 ¹² 6 ⁸	H	-0,81

Tabla 6.8 – Energía de adsorción de hidrocarburos complejos en las diferentes cavidades de las estructuras I y H.

unidad. Para una mejor visualización, se ha eliminado en cada caso el resto de cavidades y se ha obviado la posición de los hidrógenos de las moléculas H₂O. En el caso de la cavidad 5¹²6⁸ se muestran dos isómeros del butano, los denominados *gauche* y *anti* en las Fig. 6.6 d) y e), respectivamente. Estos resultados confirman y amplían los hidrocarburos huéspedes que Sloan presenta en [74].

Barreras de Difusión en estructura H

La difusión de las moléculas a través de la estructura cristalina de los clatratos es una información crucial en relación tanto al almacenamiento como a la posible extracción, substitución o inyección de moléculas huésped. Esta difusión, de ser posible, se da entre cavidades y se realiza necesariamente a través de las facetas que conforman las cavidades. Independientemente del origen físico de las interacciones responsables, en el proceso de difusión aparecen unas barreras de energía que están condicionadas por la geometría y el área de dichas facetas, así como por la capacidad de deformación de la red de puentes de hidrogeno que articulan la estructura cristalina. La geometría de las moléculas huésped y su orientación relativa respecto de la cara de la cavidad a atravesar es otro factor esencial, cuya importancia se puede explicar desde un simple argumento estérico.

En las estructuras que nos ocupan aparecen tres caras poligonales distintas

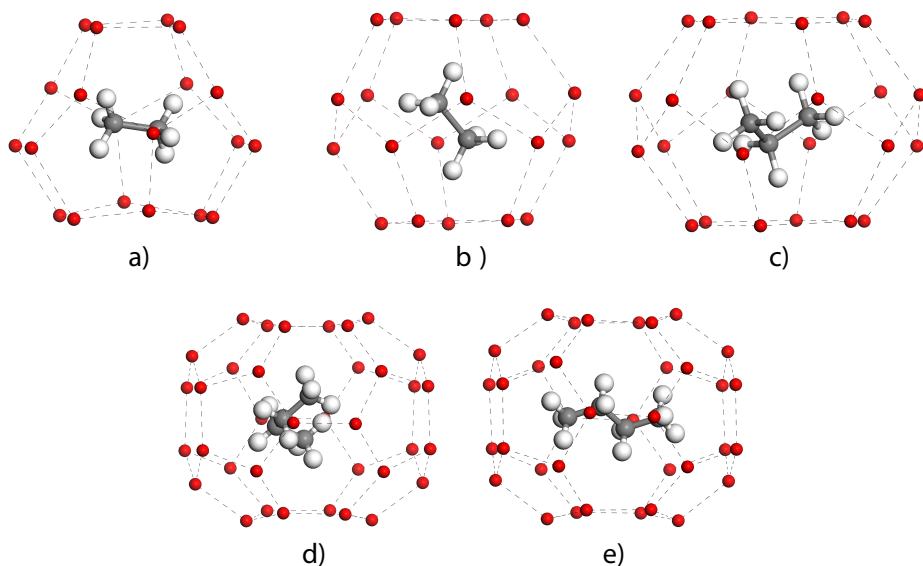


Figura 6.6 – Posiciones de equilibrio de el mayor hidrocarburo que puede albergar cada una de las cavidades de las estructuras I y H: a) Etano en cavidad $4^3 5^6 6^3$ de estructura H. b) Etano en cavidad 5^{12} de la ambas estructuras. c) Propano en cavidad $5^{12} 6^2$ de la estructura I. d) Butano gauche en la estructura $5^{12} 6^8$ de la estructura H. e) Butano anti en la estructura $5^{12} 6^8$ de la estructura H. Los átomos de oxígeno de la cavidad están representados por pequeños círculos y los hidrógenos han sido obviados en la representación. Las líneas discontinuas sirven de guía para el ojo.

por las que la molécula puede, en principio, difundir: cuadrado, pentágono y hexágono. El área de cada una de estas caras es sustancialmente distinta. Tomando como ejemplo los valores de una cara cuadrada de la cavidad $4^3 5^6 6^3$ y de un pentágono y un hexágono de la cavidad $5^{12} 6^8$ se obtiene $8,00 \text{ \AA}^2$, $13,61 \text{ \AA}^2$ y $20,44 \text{ \AA}^2$ de área, respectivamente. Resulta evidente que las barreras de difusión son mucho más grandes a medida que menor sea el área por el donde una molécula difunde, ya que la repulsión entre las nubes electrónicas de los átomos de la molécula huésped y los de la estructura domina la interacción a corto alcance. Esto, junto con el hecho de que la única cavidad que tiene caras cuadradas, $4^3 5^6 6^3$, cuenta también con pentágonos y hexágonos, más plausibles para el proceso de difusión, justifica descartar la difusión a través de caras cuadradas. Por simplicidad se calcula la difusión de las moléculas a través de hexágonos

y pentágonos en la cavidad $5^{12}6^8$ de la estructura H. Para ello, se colocan las moléculas (CH_4 , CO_2 y H_2) a diferentes distancias de la superficie virtual de las caras de las cavidades, sobre un eje que une el centro de la cavidad con el centro de las caras. Las moléculas se colocan en una orientación que se comprobó como óptima para minimizar las barreras y las deformaciones de la estructura al acercar las moléculas. Esta orientación es aquella que presenta una sección eficaz menor a lo largo del eje donde se colocan. Para el CH_4 esta orientación no es crucial debido a su simetría tetragonal, que implica una sección eficaz aproximadamente esférica e independiente de la orientación de la molécula respecto del eje elegido. En el cálculo con CH_4 , para cada distancia de separación molécula-cara, se optimiza toda la estructura del clatrato y la geometría del CH_4 , con la única restricción de mantener el centro de masas de la molécula (el carbono) en la posición inicial. En CO_2 y H_2 la orientación óptima para minimizar las barreras y deformaciones es longitudinal al eje. Esto implica perpendicularidad, respecto a la cara por la que se realiza la difusión, en el caso del hexágono y un ángulo cercano a 90° para el pentágono. En ambos casos, se relaja toda la estructura y geometría de la molécula, restringiendo la posición del centro de masas de la molécula y el movimiento de los átomos de ésta en el eje perpendicular al elegido.

En la Fig. 6.7 se muestran los resultados obtenidos para la difusión de la tres moléculas huésped en estudio a través de una cara hexagonal. Se ha realizado con ocupación [0,0,0,0,0,1] y, por tanto, no existe interacción entre moléculas huésped. Atendiendo a la Tabla 6.7 no es de esperar que la ocupación de las cavidades adyacentes influya sustancialmente en las barreras calculadas. En el caso que origen y destino de la difusión sean cavidades $5^{12}6^8$ con distinta ocupación, las barreras de difusión estarán condicionadas por la ocupación. Así, pasar de una cavidad $5^{12}6^8$ con ocupación 4 a una cavidad $5^{12}6^8$ con ocupación 2, debe mostrar una barrera más baja que las que aquí se presentan, Fig. 6.7. Como era de esperar, las barreras dependen fuertemente de la molécula usada. La barrera obtenida para el H_2 , 0,28 eV, esta muy cerca de la calculada por *Alavi y Ripmeester* [42], 0,250-2,83 eV, con métodos de química cuántica¹⁷ en cavidades aisladas sin optimización geométrica. La difusión de moléculas de H_2 ha sido medida experimentalmente mediante *NMR* [75] obteniendo una alta movilidad y barreras de activación de 0,03 eV. Tal diferencia entre experimento y teoría viene

¹⁷Teoría de perturbaciones Møller-Plesset de segundo orden.

a confirmar la necesidad de nuevas investigaciones en este sentido. La barrera obtenida para el metano es mucho mayor, 1,17 eV, mientras que el CO_2 muestra un valor intermedio, 0,42 eV. Estos resultados apuntan en la dirección de una poco probable sustitución *in situ* de CO_2 por CH_4 . Los mismos cálculos han sido realizados a través de los pentágonos de la misma cavidad, $5^{12}6^8$. Tanto el CO_2 como el CH_4 , provocan una gran deformación de la estructura cuando se acercan a la cara pentágona, que termina en la ruptura de la red de los puentes de hidrógeno y una ruptura de la estructura. Se concluye que la difusión de ambas moléculas no es posible a través de estas caras. Esto significa que moléculas como el CH_4 y el CO_2 no pueden difundir desde o a las cavidades 5^{12} . De nuevo, esto apunta a una poco probable posibilidad de sustitución.

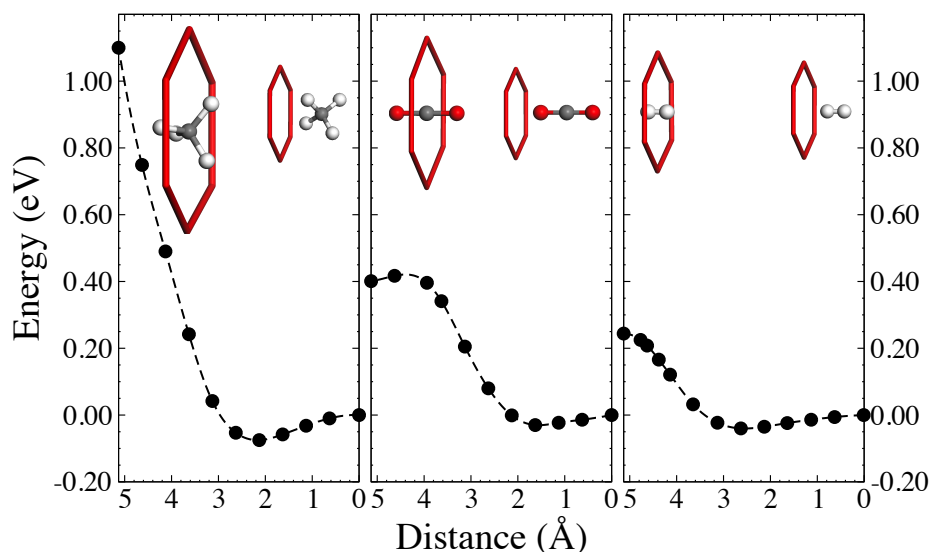


Figura 6.7 – Energía total, con respecto al valor en el centro de la cavidad, de una molécula individual de CH_4 , CO_2 y H_2 a lo largo del eje que une el centro de la cavidad con el centro de una cara hexagonal de la cavidad $5^{12}6^8$ de la estructura *H*. El dibujo esquemático indica la relajación de las moléculas de agua de la cara hexagonal cuando los huéspedes pasan a través de ellas.

Resulta importante resaltar el papel significativo de las relajaciones en los valores de las barreras. Los mismos cálculos fueron realizados sin optimización geométrica de la estructura, arrojando valores mucho mayores para las barreras. Además, como en cálculos anteriores, en la difusión a través de la cara hexagonal se pone de manifiesto la flexibilidad de la red de puentes de hidrógeno. El valor medio de los puentes de hidrógeno del hexágono por el que se difunde pasa de 1,82 Å, para las geometrías no relajadas, a 1,89 Å, 1,98 Å y 2,15 Å para las geometrías relajadas cuando el H₂, CO₂ y CH₄, respectivamente, pasan a través de él. Esto implica una variación entre el 4,2 % y 19 % sin que aparezca ruptura de la estructura.

6.3 Conclusiones

En este capítulo se han presentado simulaciones ab initio de sistemas anfitrión-huésped de clatratos de hidrato. Se ha focalizado la atención en dos de las tres estructuras principales, estructuras I y H, de estos compuestos, usando como moléculas huéspedes hidrógeno molecular, dióxido de carbono y diferentes hidrocarburos. Con estos sistemas se han realizado optimizaciones geométricas de las estructuras, cálculos de viabilidad y estabilidad energética, adsorción de moléculas huésped, ocupación máxima y barreras de difusión.

Se ha mostrado que estas estructuras son una fase meta estable del agua, cuya energía de formación es superior a las fases comunes de hielo. Los parámetros de red de ambas estructuras, I y H, calculados en este estudio, difieren de los experimentales en menos de 1 %. Las redes cristalinas de estos compuestos están articuladas por los puentes de hidrógeno que aparecen entre los hidrógenos de la molécula de agua y los oxígenos de sus moléculas vecinas. Esta red de puentes de hidrógeno no es estática ni única y los átomos de hidrógeno, con un factor de ocupación de 0,5, fluctúan entre 2 posiciones. Los cálculos muestran que esta fluctuación, dejando de lado los efectos de temperatura finita, no tiene consecuencias en la energía total de las estructuras. Además, la red de puentes de hidrógeno mantiene estable la estructura frente a desplazamientos aleatorios.

Se ha comprobado que los huéspedes estabilizan energéticamente estos compuestos, no siendo viable su existencia sin dichas moléculas. Esta estabilización es debida la interacción de van der Waals, comprobando que si esta es excluida de las simulaciones estos compuestos anfitrión-huésped resultarían desfavorables energéticamente. La interacción van der Waals, aunque débil por definición frente a otras interacciones que intervienen en el sistema, se muestra suficiente y considerable, entre 0,15 eV y 0,86 eV dependiendo de la molécula huésped. Esto se debe a que la molécula huésped interacciona con todas las moléculas que conforman la cavidad, o con gran parte de ellas. Se comprueba que, incluso con los valores reseñados, se necesita un mínimo de 2 moléculas huésped y la ocupación de más de una cavidad para que los compuestos sean energéticamente favorables.

Se observa una homogeneidad en los valores de las energías de adsorción de las moléculas, tanto para las diferentes cavidades, como para ambas estructuras. Se concluye que esta energía no depende, al menos de forma sustancial, de la cavidad donde es adsorbida. Sí varía en función de la molécula adsorbida, aunque es sorprendentemente parecida para CH_4 y CO_2 . Estas moléculas son sustancialmente distintas en geometría y propiedades, y ambas muestran energías de adsorción en torno a 0,50 eV. La similitud se amplía a la ocupación máxima de las cavidades pequeñas y medianas, donde solo una molécula puede ser agregada, bien en la cavidad grande, donde la ocupación máxima de ambas moléculas es cinco. Para las moléculas analizadas, excluyendo el H_2 , la ocupación máxima por cavidad es uno, excepción hecha de la cavidad más grande de la estructura H. En esta cavidad, la energía de adsorción de una nueva molécula no varía hasta que aparecen efectos estéricos, a partir de la cuarta molécula. Para acomodar en la cavidad las dos últimas moléculas, cuya adsorción es exotérmica, la estructura de la cavidad debe ser deformada. La deformación de la red de puentes de hidrógeno hace positiva la energía a partir de sexta molécula huésped. Los hidrocarburos mayores que el metano que pueden ser adsorbidos dependen de la cavidad en estudio. Para las cavidades pequeñas, moléculas mayores que el etano no muestran una adsorción exotérmica. Las cavidades medianas pueden albergar propano, mientras que en la cavidad más grande puede ser adsorbido butano en cualquiera de las tres estructuras isómeras estudiadas, obteniéndose altos valores para la energía de adsorción, entre 0,76 eV y 0,86 eV.

Se han calculado las barreras de difusión de moléculas H_2 , CO_2 y CH_4 entre cavidades. Se observa que dicha difusión, en el caso de CO_2 y CH_4 , solo es posible a través de las caras hexagonales de las cavidades. Esto implica que existen cavidades en ambas estructuras a las que no podrían difundir, ni desde las que podrían difundirse estas moléculas, ya que solo poseen caras pentagonales. La difusión de estas dos moléculas a través de las caras pentagonales provoca la ruptura de la red de puentes de hidrógeno y la pérdida de la estructura de la cavidad. Los valores de las barreras de difusión, especialmente en el CH_4 , indican que una sustitución *in situ* del metano por dióxido de carbono es poco probable. Sin embargo, un valor aún moderado de la barrera de difusión de CO_2 , no descarta la inyección de este gas en estructuras con baja ocupación. Para el H_2 se obtienen barreras de difusión pequeñas, que están en consonancia con resultados de química cuántica realizados en cavidades aisladas. Sin embargo, algunos experimentos muestran barreras de activación sustancialmente menores, poniendo de manifiesto la necesidad de nuevos trabajos, teóricos y experimentales, en esta dirección.

Una característica de estos sistemas, que se ha revelado esencial para su estabilidad, su capacidad de adsorción y para la difusión, es la extraordinaria flexibilidad de la red de puentes de hidrógeno, que articulan la estructura. Esta flexibilidad ha sido ampliamente demostrada y cuantificada en las diferentes simulaciones que se han llevado a cabo.

Bibliografía

- [1] B. MURRAY, D. KNOFF, y A. BERTRAM, The formation of cubic ice under conditions relevant to Earth's atmosphere, *Nature* **434**, 202–205 (2005).
- [2] H. HIRAI, T. TANAKA, T. KAWAMURA, Y. YAMAMOTO, y T. YAGI, Structural changes in gas hydrates and existence of a filled ice structure of methane hydrate above 40 GPa, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **65**, 1555 – 1559 (2004).
- [3] M. WENDLAND, H. HASSE, y G. MAURER, Experimental Pressure-Temperature Data on Three- and Four-Phase Equilibria of Fluid, Hydrate, and Ice Phases in the System Carbon Dioxide-Water, *Journal of Chemical Engineering Data* **44**, 901–906 (1999).
- [4] K. A. KVENVOLDEN, Potential effects of gas hydrate on human welfare, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **96**, 3420–3426 (1999).
- [5] E. HAMMERSCHMIDT, Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines, *Industrial and Engineering Chemistry* **26**, 851–855 (1934).
- [6] Y. F. MAKOGEN, , *Gazov Promst* **5**, 14 (1965).
- [7] A. A. TROFIMUK, N. V. CHERSKIY, y V. P. TSAREV, Accumulation of natural gases in zones of hydrate—formation in the hydrosphere., *Doklady Akademii Nauk SSSR* **212**, 931–934 (1973).
- [8] A. MILKOV, Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there?, *Earth-Science Reviews* **66**, 183–197 (2004).
- [9] K. C. HESTER y P. G. BREWER, Clathrate Hydrates in Nature, *Annual review of Marine Science* **1**, 303–327 (2009).
- [10] J. KLAUDA y S. SANDLER, Global distribution of methane hydrate in ocean sediment, *Energy & Fuels* **19**, 459–470 (2005).
- [11] F. M. H. A. COMMITTEE, *An Assessment of the Methane Hydrate Research Program and An Assessment of the 5-Year Research Plan of the Department of Energy*, Federal Methane Hydrate Advisory Committee, 2007.
- [12] S. HOLLOWAY, Storage of Fossil Fuel-Derived Carbon Dioxide Beneath the Surface of the Earth, *Annual Review of Energy and the Environment* **26**, 145–166 (2001).
- [13] D. ARCHER, B. BUFFETT, y V. BROVKIN, Ocean methane hydrates as a slow tipping point in the global carbon cycle, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**, 20596–20601 (2009).
- [14] B. BUFFETT y D. ARCHER, Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean, *Earth and Planetary Science Letters* **227**, 185 – 199 (2004).
- [15] K. A. KVENVOLDEN, Methane hydrate in the global organic carbon cycle, *Terra Nova* **14**, 302–306 (2002).
- [16] G. R. DICKENS, A Methane Trigger for Rapid Warming?, *Science* **299**, 1017 (2003).
- [17] N. D. SHELDON, Abrupt chemical weathering increase across the Permian-Triassic boundary, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **231**, 315 – 321 (2006).
- [18] E. S. KRULL y G. J. RETALLACK, delta13C depth profiles from paleosols across the Permian-Triassic boundary: Evidence for methane release, *Geological Society of America Bulletin* **112**, 1459–1472 (2000).

- [19] P. D. WARD, J. BOTHA, R. BUICK, M. O. DE KOCK, D. H. ERWIN, G. H. GARRISON, J. L. KIRSCHVINK, y R. SMITH, Abrupt and Gradual Extinction Among Late Permian Land Vertebrates in the Karoo Basin, South Africa, *Science* **307**, 709–714 (2005).
- [20] W. J. WINTERS, I. A. PECHER, W. F. WAITE, y D. H. MASON, Physical properties and rock physics models of sediment containing natural and laboratory-formed methane gas hydrate, *American Mineralogist* **89**, 1221–1227 (2004).
- [21] M. MASLIN, M. OWEN, R. BETTS, S. DAY, T. DUNKLEY JONES, y A. RIDGWELL, Gas hydrates: past and future geohazard?, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **368**, 2369–2393 (2010).
- [22] J. P. KENNETT, K. G. CANNARIATO, I. L. HENDY, y R. J. BEHL, Carbon Isotopic Evidence for Methane Hydrate Instability During Quaternary Interstadials, *Science* **288**, 128–133 (2000).
- [23] H. SCHAEFER, M. J. WHITICAR, E. J. BROOK, V. V. PETRENKO, D. F. FERRETTI, y J. P. SEVERINGHAUS, Ice Record of $\delta^{13}\text{C}$ for Atmospheric CH_4 Across the Younger Dryas-Preboreal Transition, *Science* **313**, 1109–1112 (2006).
- [24] T. SOWERS, Late Quaternary Atmospheric CH_4 Isotope Record Suggests Marine Clathrates Are Stable, *Science* **311**, 838–840 (2006).
- [25] B. K. CHASTAIN y V. CHEVRIER, Methane clathrate hydrates as a potential source for martian atmospheric methane, *Planetary and Space Science* **55**, 1246 – 1256 (2007).
- [26] E. CHASSEFIÈRE, Metastable methane clathrate particles as a source of methane to the martian atmosphere, *Icarus* **204**, 137 – 144 (2009).
- [27] O. MOUSIS, J. I. LUNINE, C. THOMAS, M. PASEK, U. MARBŒUF, Y. ALIBERT, V. BALLENEGGER, D. CORDIER, Y. ELLINGER, F. PAUZAT, y S. PICAUD, Clathration of Volatiles in the Solar Nebula and Implications for the Origin of Titan’s Atmosphere, *The Astrophysical Journal* **691**, 1780 (2009).
- [28] G. TOBIE, J. LUNINE, y C. SOTIN, Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan, *Nature* **440**, 61–64 (2006).
- [29] W. HUEBNER, Origins of Cometary Materials, *Space Science Reviews* **138**, 5–25 (2008), 10.1007/s11214-007-9299-7.
- [30] U. MARBOEUF, O. MOUSIS, J.-M. PETIT, y B. SCHMITT, Clathrate Hydrates Formation in Short-Period Comets, *The Astrophysical Journal* **708**, 812 (2010).
- [31] O. MOUSIS, J. I. LUNINE, S. PICAUD, y D. CORDIER, Volatile inventories in clathrate hydrates formed in the primordial nebula, *Faraday Discuss.* **147**, 509–525 (2010).
- [32] T. D. SWINDLE, C. THOMAS, O. MOUSIS, J. I. LUNINE, y S. PICAUD, The Trapping of Ar, Kr, and Xe in Martian Clathrates and the Possibility of Detecting Clathrates on Mars by Seasonal Changes in the Xe/Kr Ratio, **40**, 1660–+ (2009).
- [33] M. SIEGERT, J. ELLIS-EVANS, M. TRANTER, C. MAYER, J. PETTIT, A. SALAMATIN, y J. PRISCU, Physical, chemical and biological processes in Lake Vostok and other Antarctic subglacial lakes, *Nature* **414**, 603–609 (2001).
- [34] F. INAGAKI, T. NŪNOURA, S. NAKAGAWA, A. TESKE, M. LEVER, A. LAUER, M. SUZUKI, K. TAKAI, M. DELWICHE, F. S. COLWELL, K. H. NEALSON, K. HORIKOSHI, S. D. AOHONDY, y B. B., Biogeographical distribution and diversity of microbes in methane hydrate-bearing deep marine sediments on the Pacific Ocean Margin, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **103**, 2815–2820 (2006).

- [35] B. LANOIL, R. SASSEN, M. LA DUC, S. SWEET, y K. NEALSON, Bacteria and Archaea physically associated with Gulf of Mexico gas hydrates, *Applied and Environmental Microbiology* **67**, 5143–5153 (2001).
- [36] W. J. WINTERS, T. D. LORENSON, y C. K. PAULL, *Initial Report of the IMAGES VIII/PAGE 127 Gas Hydrate and Paleoclimate Cruise on the RV Marion Dufresne in the Gulf of Mexico, 2-18 July 2002*, U.S. Geological Survey Open-File Report 2004-1358, 2007.
- [37] C. FISHER, I. MACDONALD, R. SASSEN, C. YOUNG, S. MACKO, S. HOURDEZ, R. CARNEY, S. JOYE, y E. McMULLIN, Methane ice worms: *Hesiocaeca methanicola* colonizing fossil fuel reserves, *Naturwissenschaften* **87**, 184–187 (2000).
- [38] G. A. JEFFREY, *Inclusion Compounds*, Academic Press, 1984.
- [39] E. D. SLOAN y C. A. KOH, *Clathrates of Natural Gases*, 3rd. ed., CRC Taylor and Francis Group, 2008.
- [40] J. WANG, G. ROMÁN-PÉREZ, J. M. SOLER, E. ARTACHO, y M.-V. FERNÁNDEZ-SERRA, Density, structure, and dynamics of water: The effect of van der Waals interactions, *The Journal of Chemical Physics* **134**, 024516 (2011).
- [41] T. M. INERBAEV, V. R. BELOSLUDOV, R. V. BELOSLUDOV, M. SLUITER, y Y. KAWAZOE, Dynamics and equation of state of hydrogen clathrate hydrate as a function of cage occupation, *Computational Materials Science* **36**, 229 – 233 (2006), Proceedings of the Second Conference of the Asian Consortium for Computational Materials Science – ACCMS-2.
- [42] S. ALAVI y J. A. RIPMEESTER, Hydrogen-gas migration through clathrate hydrate cages, *Angewandte Chemie-International Edition* **46**, 6102–6105 (2007).
- [43] J. WANG, H. LU, y J. A. RIPMEESTER, Raman Spectroscopy and Cage Occupancy of Hydrogen Clathrate Hydrate from First-Principle Calculations, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 14132–14133 (2009), PMID: 19807169.
- [44] F. SEBASTIANELLI, M. XU, y Z. BAČIĆ, Quantum dynamics of small H₂ and D₂ clusters in the large cage of structure II clathrate hydrate: Energetics, occupancy, and vibrationally averaged cluster structures, *The Journal of Chemical Physics* **129**, 244706 (2008).
- [45] T. A. STROBEL, K. C. HESTER, C. A. KOH, A. K. SUM, y E. D. S. JR., Properties of the clathrates of hydrogen and developments in their applicability for hydrogen storage, *Chemical Physics Letters* **478**, 97 – 109 (2009).
- [46] S. PATCHKOVSKII y J. S. TSE, Thermodynamic stability of hydrogen clathrates, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **100**, 14645–14650 (2003).
- [47] J. W. LEE, P. YEDLAPALLI, y S. LEE, Prediction of Hydrogen Hydrate Equilibrium by Integrating ab Initio Calculations with Statistical Thermodynamics, *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 2332–2337 (2006).
- [48] B. J. ANDERSON, J. W. TESTER, y B. L. TROUT, Accurate Potentials for Argon?Water and Methane?Water Interactions via ab Initio Methods and Their Application to Clathrate Hydrates, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 18705–18715 (2004).
- [49] R. SUN y Z. DUAN, Prediction of CH₄ and CO₂ hydrate phase equilibrium and cage occupancy from ab initio intermolecular potentials, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 4411 – 4424 (2005).

- [50] Z. CAO, J. W. TESTER, K. A. SPARKS, y B. L. TROUT, Molecular Computations Using Robust Hydrocarbon?Water Potentials for Predicting Gas Hydrate Phase Equilibria, *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 10950–10960 (2001).
- [51] Z. CAO, J. W. TESTER, y B. L. TROUT, Computation of the methane–water potential energy hypersurface via ab initio methods, *The Journal of Chemical Physics* **115**, 2550–2559 (2001).
- [52] J. B. KLAUDA y S. I. SANDLER, Ab Initio Intermolecular Potentials for Gas Hydrates and Their Predictions, *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 5722–5732 (2002).
- [53] S. ALAVI, J. A. RIPMEESTER, y D. D. KLUG, Molecular-dynamics study of structure II hydrogen clathrates, *The Journal of Chemical Physics* **123**, 024507 (2005).
- [54] K. KATSUMASA, K. KOGA, y H. TANAKA, On the thermodynamic stability of hydrogen clathrate hydrates, *The Journal of Chemical Physics* **127**, 044509 (2007).
- [55] F. LEHMKÜHLER, M. PAULUS, C. STERNEMANN, D. LIETZ, F. VENTURINI, C. GUTT, y M. TOLAN, The Carbon Dioxide?Water Interface at Conditions of Gas Hydrate Formation, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 585–589 (2009), PMID: 19105749.
- [56] M. R. WALSH, C. A. KOH, E. D. SLOAN, A. K. SUM, y D. T. WU, Microsecond Simulations of Spontaneous Methane Hydrate Nucleation and Growth, *Science* **326**, 1095–1098 (2009).
- [57] E. M. YEZDIMER, P. T. CUMMINGS, y A. A. CHIALVO, Determination of the Gibbs Free Energy of Gas Replacement in SI Clathrate Hydrates by Molecular Simulation, *The Journal of Physical Chemistry A* **106**, 7982–7987 (2002).
- [58] H. LEE, Y. SEO, Y. SEO, I. MOUDRAKOVSKI, y J. RIPMEESTER, Recovering methane from solid methane hydrate with carbon dioxide, *Angewandte Chemie-International Edition* **42**, 5048–5051 (2003).
- [59] S. ALAVI y T. K. WOO, How much carbon dioxide can be stored in the structure H clathrate hydrates?: A molecular dynamics study, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 044703 (2007).
- [60] K. Z. HOUSE, D. P. SCHRAG, C. F. HARVEY, y K. S. LACKNER, Permanent carbon dioxide storage in deep-sea sediments, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103**, 12291–12295 (2006).
- [61] P. ORDEJÓN, E. ARTACHO, y J. M. SOLER, Self-consistent order- N density-functional calculations for very large systems, *Phys. Rev. B* **53**, R10441–R10444 (1996).
- [62] J. M. SOLER, E. ARTACHO, J. D. GALE, A. GARCÍA, J. JUNQUERA, P. ORDEJÓN, y D. SÁNCHEZ-PORTAL, The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 2745 (2002).
- [63] M. DION, H. RYDBERG, E. SCHRÖDER, D. C. LANGRETH, y B. I. LUNDQVIST, Van der Waals Density Functional for General Geometries, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246401 (2004).
- [64] G. ROMÁN-PÉREZ y J. M. SOLER, Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 096102 (2009).
- [65] M. V. FERNÁNDEZ-SERRA y E. ARTACHO, Electrons and Hydrogen-Bond Connectivity in Liquid Water, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 016404 (2006).
- [66] J. WANG, G. ROMÁN-PÉREZ, J. M. SOLER, E. ARTACHO, y M.-V. FERNÁNDEZ-SERRA, Density, structure, and dynamics of water: The effect of van der Waals interactions, *The Journal of Chemical Physics* **134**, 024516 (2011).

-
- [67] J. JUNQUERA, O. PAZ, D. SÁNCHEZ-PORTAL, y E. ARTACHO, Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations, *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [68] E. ANGLADA, J. M. SOLER, J. JUNQUERA, y E. ARTACHO, Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations, *Phys. Rev. B* **66**, 205101 (2002).
- [69] J. MORENO y J. M. SOLER, Optimal meshes for integrals in real- and reciprocal-space unit cells, *Phys. Rev. B* **45**, 13891–13898 (1992).
- [70] E. SMELIK y H. KING, Crystal-growth studies of natural gas clathrate hydrates using a pressurized optical cell, *American Mineralogist* **82**, 88–98 (1997).
- [71] J. RIPMEESTER y C. RATCLIFFE, Xe-129 NMR-Studies of Clathrate Hydrates - New Guest for Structure-II and Structure-H, *Journal of Physical Chemistry* **94**, 8773–8776 (1990).
- [72] M. W. C. JR., NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1-1951**, 202–205 (1998).
- [73] J. T. HOUGHTON, Y. DING, D. J. GRIGGS, M. HOGUER, P. J. VAN DER LINDER, X. DAI, K. MASKELL, y C. A. JOHNSON, editores, *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, 2001.
- [74] E. SLOAN, Fundamental principles and applications of natural gas hydrates, *Nature* **426**, 353–359 (2003).
- [75] T. OKUCHI, I. L. MOUDRAKOVSKI, y J. A. RIPMEESTER, Efficient storage of hydrogen fuel into leaky cages of clathrate hydrate, *Applied Physics Letters* **91**, 171903 (2007).

SÍNTESIS Y CONCLUSIONES

Los trabajos realizados durante la presente Tesis y que han sido recogidos en esta memoria, engloban la implementación de desarrollos teóricos en las técnicas de simulación y el estudio de sistemas donde dichas técnicas se muestran eficientes. El marco teórico utilizado es el de la Teoría del Funcional de la Densidad, donde la variable fundamental es la densidad electrónica, a partir de la cual son accesibles todas las propiedades del estado fundamental de un sistema físico. Esta teoría data de los años sesenta del pasado siglo y desde su aparición se han propuesto numerosas mejoras e implementaciones. Debido a esto y al incesante aumento de los recursos computacionales, en los últimos años se ha convertido en una técnica de referencia en la física del estado sólido. Dentro de las diferentes metodologías existentes, los resultados aquí presentados se adscriben al método SIESTA, que se engloba dentro de la metodología autoconsistente de Kohn-Sham y utiliza pseudopotenciales que conservan la norma, en su representación completamente no local. Las funciones de onda del sistema se representan como una combinación lineal de orbitales atómicos numéricos. Esto confiere al método una flexibilidad que permite el estudio de una gran variedad de sistemas, desde los periódicos, objetivos clásicos de otras metodologías, hasta sistemas moleculares de grandes dimensiones, pasando por sistemas de dimensionalidad reducida.

La aportación metodológica se describe en el último capítulo de la primera parte de este manuscrito y estriba en una implementación eficiente desarrollada

para un funcional de la energía de intercambio correlación que incluye las interacciones de van der Waals desde primeros principios. Este funcional, *vdW-DF*, desarrollado por *Dion et al* adolece de un alto coste computacional, que recae en la evaluación de una integral doble en el espacio, dificultando su uso en sistemas de tamaño mediano o grande. La implementación aquí expuesta reduce sustancialmente el coste computacional de los cálculos. Combinado una factorización apropiada para el núcleo de la integral, con el uso de transformadas rápidas de Fourier, se consigue una reducción drástica en el número de operaciones a realizar y, por tanto, en el tiempo de cálculo. Esta reducción se cifra en pasar de las $O(N^2)$ operaciones necesarias para la evaluación directa que presentan los autores, a unas más que razonables $O(N \log N)$, que implican la implementación propuesta. El descenso del número operaciones abre la puerta al uso de este funcional en sistemas grandes, de forma que se puede concluir que si es viable simular un sistema mediante técnicas del funcional de la densidad, en sus aproximaciones más extendidas, también puede ser simulado con este funcional. Una característica adicional de la implementación, aunque no por ello menos importante, es la independencia frente a la elección de las funciones de base usadas para la descripción de la expansión de la función de onda electrónica. Esto implica una cierta universalidad de la implementación, de forma que puede aplicarse (como de hecho esta ocurriendo) a otras metodologías que no usan orbitales atómicos numéricos.

La segunda parte del manuscrito se centra en mostrar los resultados de las simulaciones llevadas a cabo en diferentes sistemas. Los sistemas estudiados intentan barrer alguno de los campos de investigación más activos, no solo en el ámbito de la simulación teórica, sino en múltiples acercamientos experimentales.

Se ha explotado la capacidad predictiva de las simulaciones mecano-cuánticas, para explorar y mostrar la posible existencia de fases de baja dimensionalidad de un material tan prometedor como el nitruro de carbono, en su estequiometría C_3N_4 y estructura gráfica . Este estudio nace de la colaboración con grupos experimentales de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, liderados por F. Zamora y J. Gómez-Herrero. Se estudian las propiedades de la fase laminar, encontrando una corrugación local. Se proponen por primera vez agregados moleculares huecos de tamaño nanométrico real, en

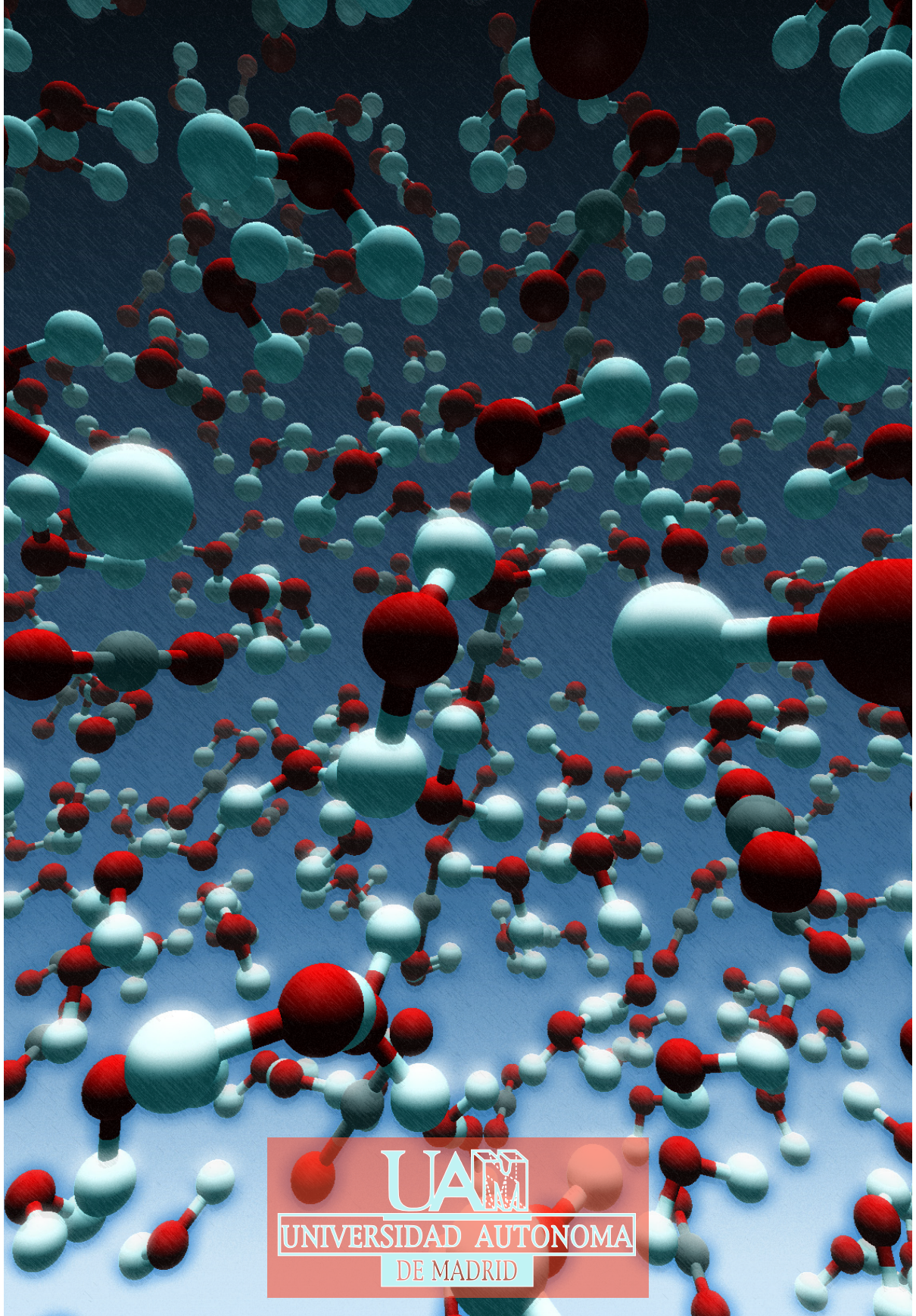
torno a 1 nm. En éstos se estudian las propiedades estructurales, electrónicas y energéticas, se realizan simulaciones de dinámica molecular ab initio a las temperaturas de formación experimentales y se discute la adsorción de los agregados sobre superficies metálicas. Los resultados confirman la viabilidad de estas nanoestructuras, encontrando las estequiometrías y geometrías exactas, las energías de formación y la estructura electrónica. Se dilucida el mecanismo de adsorción sobre una superficie metálica de Au(111), observando una fisorción con ionización parcial del agregado y la preservación de las geometrías. Se encuentran nanotubos con esta estequiometrías y estructura gráfica. Su superficie se revela, como una lámina bidimensional, corrugada localmente. En estos nanotubos, que poseen una geometría *zigzag*, se observa un tamaño óptimo con diámetro entre 1.0 nm y 1.5 nm, con energías de formación exotérmicas.

En el siguiente capítulo, se realizan estudios de nanotubos de carbono de pared única y doble, *SWNT's* y *DWNT's* respectivamente. Se utilizan estos sistemas, además de por su interés científico y tecnológico, como sistemas modelo para la simulación de materiales con el funcional de *vdW-DF*, usando la implementación descrita en la primera parte de este manuscrito. Se obtienen las propiedades estructurales y energéticas de 23 *SWNT's*, repartidos entre diferentes geometrías posibles de estos sistemas (*butaca*, *zigzag* y *quiral*). En los *DWNT's* se realizan optimizaciones geométricas y se reproducen, de forma satisfactoria, los comportamientos asistóticos, las energías de formación y las distancias de relajación obtenidas en los experimentos, realizando un estudio comparativo con respecto a las aproximaciones del funcional de la energía de intercambio-correlación más extendidas y un estudio pormenorizado de la energía de interacción no local. De este último se concluye que la energía de interacción no local se concentra en el espacio intertubular en las cercanías de las paredes exteriores e interiores de los tubos interior y exterior, respectivamente, solapando su decaimiento e implicando un enlace débil. Se analizan los movimientos de rotación y deslizamiento relativos de los tubos interior y exterior, para las tres geometrías posibles, obteniendo las barreras energéticas, tanto en la aproximación de densidad local, *LDA*, como en la que incluye interacciones de van der Waals. Se concluye la existencia de un eje fácil solidario con la geometría, que beneficia el deslizamiento relativo en los nanotubos *butaca* y la rotación relativa en los *zigzag*, mientras que los nanotubos *quirales* muestran barreras de energía muy

pequeñas, para ambos movimientos.

El último capítulo del manuscrito esta dedicado al estudio de un sistema anfitrión huésped, clatratos de hidrato, en el que conviven tres interacciones de distinta naturaleza: la interacción covalente, la interacción puente de hidrogeno y las interacciones de largo alcance de van der Waals. En los estudios aquí realizados, se comprueba desde primeros principios que la estabilidad de estos sistemas está condiciona a la presencia de moléculas huésped, no siendo viable su existencia aislada, y, en particular, que la estabilidad energética viene mediada por las interacciones de van der Waals entre la estructura de moléculas de agua, conexionadas entre si mediante puentes de hidrógeno, y las moléculas que habitan en el interior de las cavidades de estas estructuras. Se calcula la energía de adsorción para tres moléculas huésped diferentes (hidrógeno molecular, dióxido de carbono y metano) y se realiza un estudio comparativo entre ellas de las energías, el número mínimo de estabilización, las posiciones y geometrías de adsorción y las ocupaciones máximas, para las diferentes cavidades y estructuras de estos compuestos de inclusión. Se observa un comportamiento energético muy parecido para el dióxido de carbono y el metano, incluso cuando sus componentes y estructuras son diferentes. Se concluye que las interacciones entre moléculas que ocupan diferentes cavidades es al menos un orden de magnitud menor que las energías de adsorción, mientras que las interacciones entre moléculas de una misma cavidad son importantes a partir de tres, para el caso de la cavidad más grande, única que puede albergar más de una molécula. Se realizan simulaciones para dilucidar el tamaño máximo de los hidrocarburos que pueden estar contenidos en cada cavidad de las dos estructuras estudiadas. Por último, se estudia el transporte molecular de los huéspedes mencionados dentro de estos compuestos de adsorción y se obtienen las barreras de difusión a través de la estructura cristalina. Se concluye que la difusión de metano no es factible, mientras que para el dióxido de carbono se obtienen barreras de difusión moderadas, aunque suficientemente grande para ser cautelosos a la hora de afirmar que su difusión es posible. De esta manera, parece poco probable la substitución *in situ*, que algunos autores han propuesto. Por el contrario, los resultados para el hidrógeno demuestran que su difusión a través de la estructura cristalina necesita de barreras energéticas pequeñas. Estos resultados, están de acuerdo con otros cálculos aunque son superiores a algunos resultados

experimentales. En general, respaldan la propuesta de estos materiales como acumuladores de hidrógeno.



UAM

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE MADRID